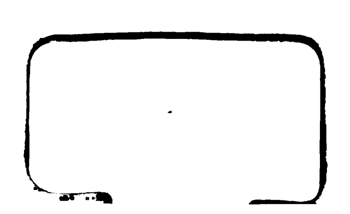

SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868





Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

Chemie und Mineralogie;

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften
den 31. März 1844.

Vierundzwanzigster Jahrgang.

Tübingen,
Laupp'sche Buchhandlung.
1845.

Inhalt.

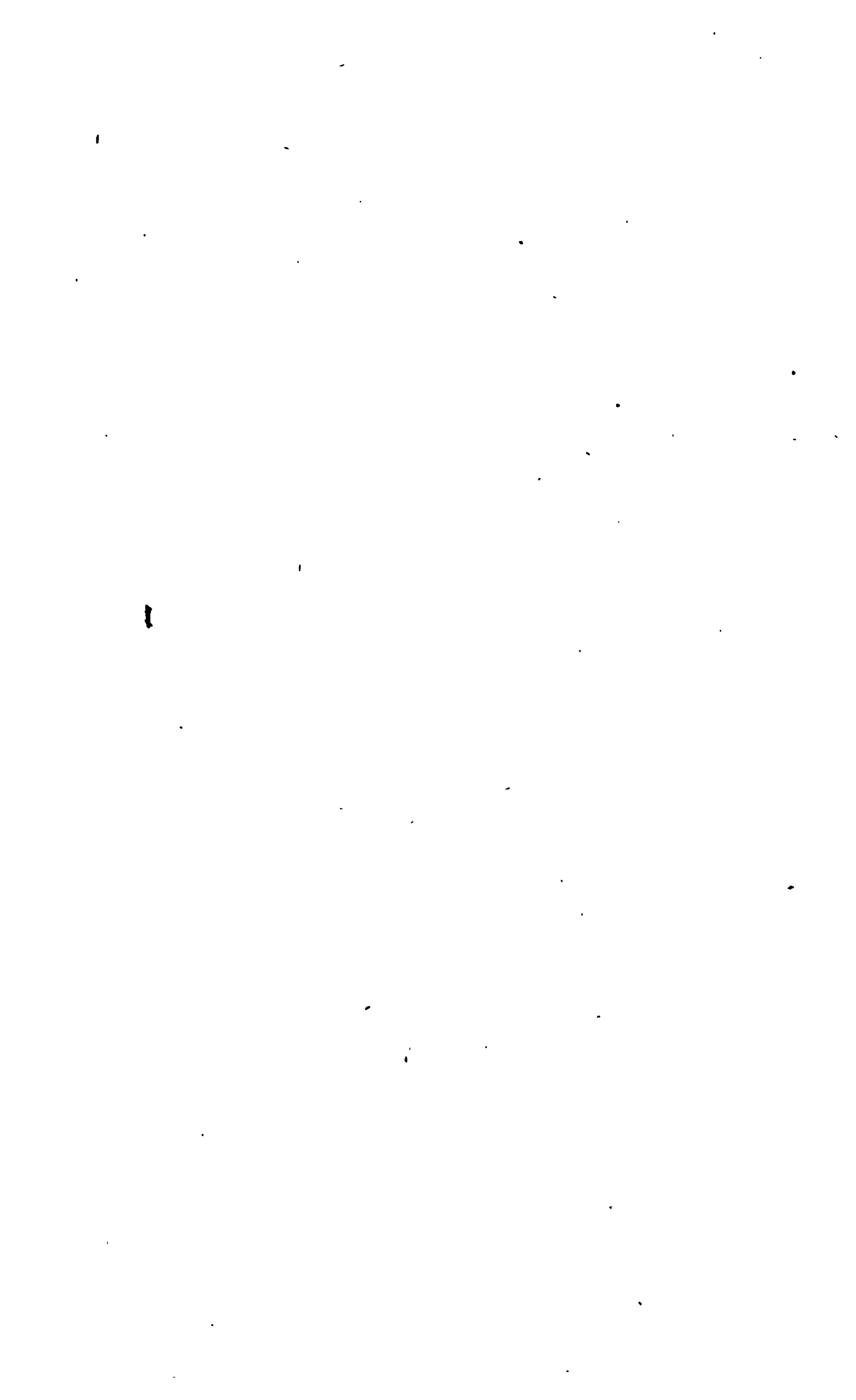
Unorganische Chemie.

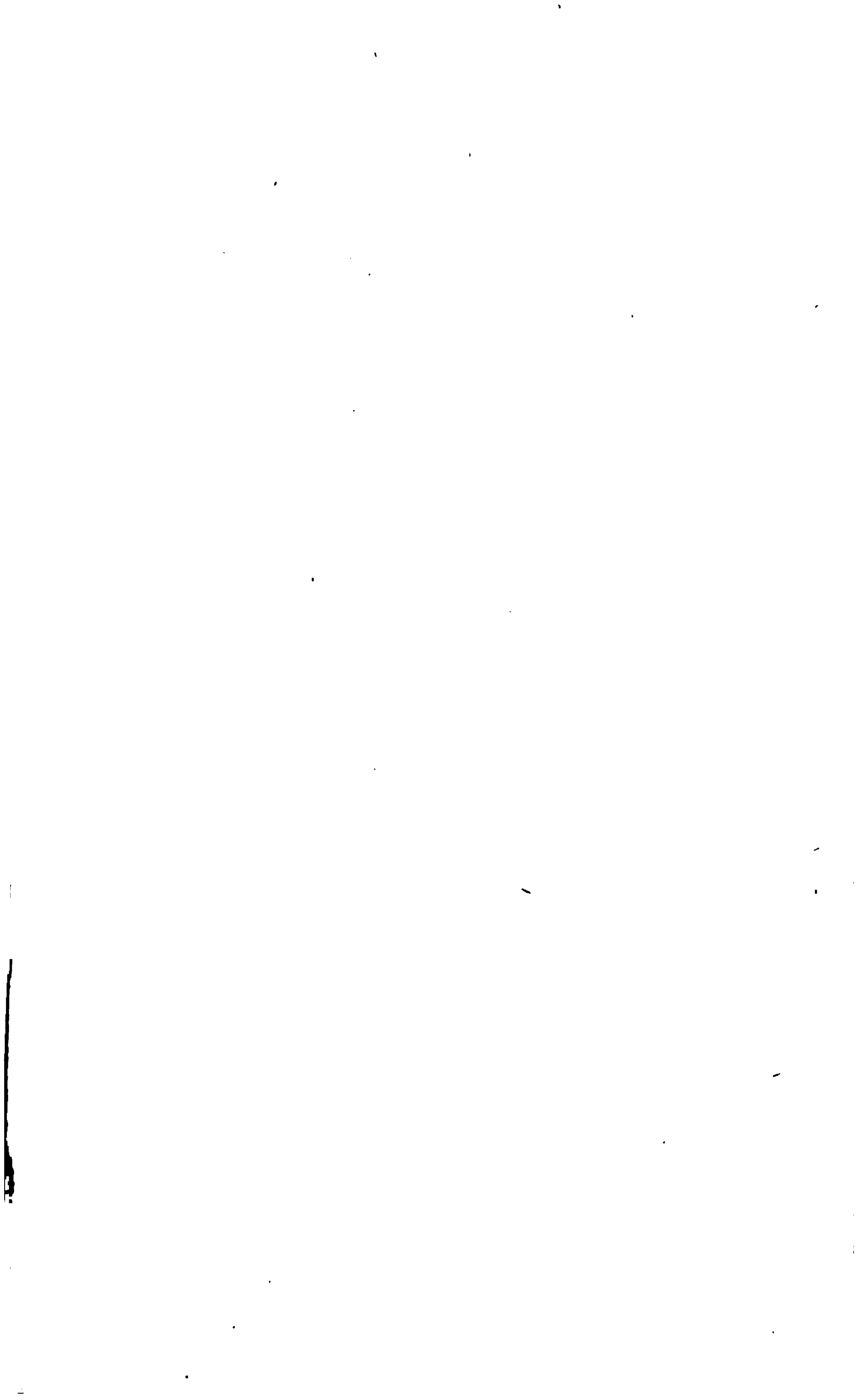
Mineralogie.

Organische Chemie.

Pflanzenchemie.

Thierchemie.







Unorganische Chemie.

Allgemeine chemisch-physikalische Verhältnisse. Licht.

Von den im verflossenen Jahre ausgeführten Arbeiten über das Licht gehört ein Theil in das Gebiet der Chemie, nämlich die, welche sich auf die chemischen Strahlen bezogen haben. In dieser Hinsicht verdienen zwei sehr wichtige Arbeiten angeführt zu werden, nämlich Edmond Becquerel's *) Abhandlung *über die Wirkungen, welche von den Sonnenstrahlen auf Körper ausgeübt werden*, und John W. Draper's **) Untersuchungen *über die Zersetzung der Kohlensäure und der kohlensauren Alkalien durch Sonnenstrahlen*.

Die erstere enthält ein physikalisches Studium des Spectrum prismaticum seiner ganzen Länge nach. Sie weist aus, dass gleich ausserhalb des rothen Endes bald alle Merkmahle von Strahlen aufhören, und dass die erwärmenden, welche hier ihr Maximum erreichen, darüber hinaus sehr rasch endigen. Dagegen fahren die chemisch wirkenden, wiewohl nicht sichtbaren Strahlen ausser-

*) Ann. de Ch. et de Phys. 3 Ser. T. IX, p. 257.

**) London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magaz. and Journal of Science, T. XXIII, p. 161.

ausserhalb des violetten Endes noch ein Stück weiter fort, welches ungefähr $\frac{2}{8}$ von der ganzen Länge des sichtbaren Farbenbildes hat. Die drei Punkte des Maximums für die angenommenen drei verschiedenen Arten von Strahlen fallen bekanntlich für die erwärmenden gleich ausserhalb des Rothen; für die leuchtenden in das Gelbe, aber näher dem Brandgelben, von wo an ihre leuchtende Kraft rasch abnimmt nach beiden Seiten zu dem Rothen und zu dem ersten Blau, in welches sie sich schwach fortsetzt, und für die am kräftigsten chemisch wirkenden fällt er in das Violette, und nimmt rasch ab nach der einen Seite bis zur Grenze des ersten Blau's und nach der anderen langsamer in entgegengesetzter Richtung, so dass ihre sichtbare Wirkung erst ausserhalb des violetten Endes in einer Entfernung von ungefähr $\frac{2}{8}$ der Länge des sichtbaren Farbenbildes aufhört. Hierbei muss jedoch bemerkt werden, dass das, was wir in diesem Falle chemisch wirkende Strahlen nennen, die Art davon ist, welche Silbersalze schwärzt, und dass die Maxima für die chemischen Wirkungen der anderen Art auf andere Stellen des Farbenbildes einfallen. Wir wissen z. B., dass das Guajacharz in einem Theil des Spectrums grün und zuletzt blau wird, und dass es in einem anderen Theil seine anfängliche Farbe wieder erhält, in Folge chemischer Veränderungen, welche auf der einen Stelle von umgekehrter Beschaffenheit sind, wie sie an einer anderen stattfinden. Becquerel fand, dass das Guajacharz in dem violetten Lichte nicht blau wird, sondern dass es an dem Rande davon anfängt blau zu werden, was rasch zunimmt bis

zu einem Stück ausserhalb des violetten, und dann fortgeht unter allmäliger Abnahme bis zu der äussersten Grenze der nicht sichtbaren Strahlen. Dagegen beginnt seine Wiederherstellung bis zur ursprünglichen gelben Farbe schon in dem violetten, wiewohl schwach und wenig bemerkbar, und schreitet dann fort in entgegengesetzter Richtung mit schwacher Zunahme, die schon in dem Hellblauen bedeutend ist und ihr Maximum in dem Grünen und in dem an diesem zunächst gelegenen Theil von dem Gelben erreicht, worauf die Wirkungen abnehmen, so dass sie in dem Rothen wenig bemerkbar sind. Ein mit einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali bestrichenes und wieder getrocknetes Papier zeigt im Spectrum eine Reduction der Chromsäure und bekommt von dem Chromoxyd eine grüne Farbe; aber diese Reduction, wiewohl sichtbar ein langes Stück ausserhalb des violetten Endes, wird nicht eher besonders deutlich, als in dem Hellblauen, worin sie ihr Maximum hat, und endigt an der Grenze zu dem Grünen. Hieraus zeigt es sich also, dass jede Stelle im Spectrum ein Streben hat, eine gewisse chemische Wirkung hervorzubringen, so dass die Kraft, welche oxydirt, an eine ganz andere Stelle fällt, wie die, welche reducirt, und es kann vielleicht eine ungleiche Natur der Körper, auf welche die Wirkung ausgeübt wird, bestimmen, dass das Maximum eines analogen Einflusses für den einen auf eine andere Stelle im Spectrum fällt, wie für den anderen. In Betreff der reducirenden Kraft, welche Silbersalze schwärzt oder Gold reducirt, so fand Becquerel, dass, obgleich sie gänzlich

von dem hellblauen bis zum rothen Ende fehlt, dieser Theil des Spectrums doch die Eigenschaft besitzt, dass er, wenn das Silbersalz oder Goldsalz, nachdem die Wirkung in dem violetten Ende einen Augenblick begonnen hat, dann bis zu der mit dem Rothen endigenden Hälfte von dem Spectrum, geführt wird, den einmal angefangenen chemischen Einfluss fortsetzt, was ihn veranlasst hat, die Strahlen in dieser Hälfte des Spectrums *rayons continuateurs* zu nennen (Vergl. Jahresb. 1848, S. 27), deren Kraft in dieser Beziehung ihr Maximum auf derselben Stelle in dem Gelben erreicht, wo die stärkste Lichtkraft hinfällt, und von welcher sie nach beiden Seiten hin abnimmt.

Ich muss hier die sehr lehrreichen Versuche übergehen, welche Becquerel's angestellt hat über den Einfluss von gefärbtem Glas und Flüssigkeiten, über den Einfluss der Auflösungen gewisser Salze, durch die man die Strahlen hindurchgehen lässt, um eine veränderte Lage der Stellen für die grösste chemische Wirksamkeit hervorzubringen, indem diese Versuche ganz und gar in das Bereich der Physik gehören.

Wir wissen, dass zu den Wirkungen der Strahlen auch die gehört, dass sie gewisse Körper, z. B. Schwefelcalcium und Schwefelbarium, einige Minuten lang im Dunkeln leuchtend machen, und dass diese Wirkung dem violetten Ende angehört, so wie auch, dass der übrige Theil des Farbenbildes augenblicklich die hervorgebrachte Leuchtkraft zerstört. Becquerel fand, dass Schwefelcalcium so wohl in dem violetten Lichte als auch gleich ausserhalb desselben leuchtend

wird, darauf kommt eine etwas weniger stark leuchtende Stelle und neben dieser wieder eine stärker leuchtende; welche sich weiter über das violette Ende hinaus erstreckt, als die Einwirkung auf irgend ein anderes Reagens. Hieraus folgt, dass es für die Hervorrufung der leuchtenden Kraft im Schwefelcalcium zwei Maxima gibt, von denen das eine gerade in die Grenze des violetten Endes und das andere ein bedeutendes Stück ausserhalb desselben fällt. Becquerel wandte zu diesen Versuchen ein mit Gummiwasser überstrichenes Papier an, welches mit zu Pulver geriebenem Schwefelcalcium übersiebt und dann getrocknet worden war. Wenn dieses Papier dann einige Augenblicke lang dem Lichte ausgesetzt wurde, so bekam es die Eigenschaft, eine lange Weile im Dunkeln zu leuchten. Wurde dasselbe dann in seinem leuchtenden Zustande einen Augenblick lang dem Farbenbilde ausgesetzt und die Lichtöffnung verschlossen, so zeigte das leuchtende Papier eine dunkle Figur nach dem Spectrum von Anfang des Dunkelblauen bis ein wenig ausserhalb des rothen Endes, worin alles Licht verlöscht war. Schwefelbarium zeigte nur *ein* Maximum von Leuchtkraft, welches in dem Violetten anfing und bis nahe an das Ende des nicht sichtbaren Theils reichte, aber nicht so weit, wie beim Schwefelcalcium.

Becquerel zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass es nicht verschiedenartige Strahlen gibt, und dass erwärmende, leuchtende und chemische Strahlen die Wirkungen von einerlei Agens seien, dessen Einfluss, besonders der chemische, von der Natur der Körper bestimmt wird,

auf die es einwirkt. Beim Gebrauch der Benennung erwärmende, leuchtende und chemische Strahlen darf man also nicht den Begriff haben, dass man es mit drei verschiedenen Agentien zu thun habe, sondern mit einem und demselben, aber unter bestimmt verschiedenen Umständen. Das Vermögen der Strahlen, gewisse Körper selbstleuchtend zu machen, liegt nach seiner Meinung darin, dass das Gleichgewicht ihrer Bestandtheile durch die Strahlen gestört werde, und dass sich dieses Gleichgewicht nachher allmälig wieder mit Lichtentwickelung herstelle.

Draper hat darüber eine ganz entgegengesetzte Meinung. Er hält die Kraft im Sonnenlichte, welche chemische Veränderungen bei wägbaren Körpern bewirkt, für ein viertes (als die drei ersten hält er für wahrscheinlich: Elektricität, Licht und Wärme) selbstständiges Grundagens, welches er *tithonic rays* (Tithonische Strahlen) nennt. Er hat gefunden, dass die Zersetzung der Kohlensäure durch Pflanzen unter Entwickelung von Sauerstoffgas ihr Maximum auf der Grenze von Gelb und Grün hat. Für das Vermögen der ungleich gebrochenen Strahlen, dieses Phänomen zu bewirken, gibt er folgende relative Zahlenverhältnisse, die sich auf seine Versuche gründen:

	Erster Versuch.	Zweiter Versuch.
Aeusserstes Roth	0,33	—
Roth und Brandgelb	20,00	24,75
Gelb und Grün	36,00	43,75
Grün und Hellblau	0,10	4,10
Hellblau	—	1,00
Dunkelblau	—	—
Violett	—	—

Da diese chemischen Wirkungen so nahe an dem rothen Ende des Spectrums ausgeübt werden, und da sie also keiner besonderen Klasse von Strahlen in dem violetten Ende angehören, so nimmt Draper dadurch Veranlassung, die Benennung chemische Strahlen zu verwerfen und dafür die oben angeführte neue anzunehmen, und betrachtet das Phänomen als herrührend von der von ihm angenommenen vierten Grundkraft.

Dass wir in dieser Frage niemals zu einer sicheren Kenntniss von dem Richtigen kommen können, dürfte wohl kaum bestritten werden können; aber soll man sie beim Mangel an sicheren Kenntnissen mit Vermuthungen ersetzen, so scheint mir Becquerel's Ansicht einen grossen Vorzug vor der von Draper zu haben.

Draper hat die chemischen Phänomene untersucht, welche bei der Entwickelung von Sauerstoffgas aus Kohlensäure durch Pflanzen stattfinden, aber da diese Untersuchung in die Pflanzenchemie gehört, so werde ich sie dort anführen.

Tithonometer.

Draper*) hat ferner ein Instrument ausgedacht, um damit die Stärke der chemischen Kraft in einem Licht zu messen, und er hat dasselbe *Tithonometer* genannt. Es gründet sich auf die Eigenschaft des Lichts, Chlorgas und Wasserstoffgas zu Salzsäuregas zu vereinigen. Bekanntlich können diese Gase im Dunkeln mit einander gemengt sein, ohne dass sie sich vereinigen, durch zerstreutes Licht werden sie ziemlich rasch vereinigt, und im Sonnenschein vereinigen sie sich augenblicklich mit Explosion. Ein Gemenge von diesen beiden Ga-

*) Phil. Mag. XXIII, 401.

sen zu gleichen Volumen ist empfindlich für den geringsten Sonnenschein. Ein Fehler in ihren relativen Proportionen vermindert die Empfindlichkeit bedeutend. Setzt man ein richtiges Gemenge dem Einfluss von schwächerem Lichte unter solchen Umständen aus, dass die sich bildende Salzsäure fortwährend absorbirt wird, so erkennt man, dass die Verminderung im Volum in gleichen Zeitmomenten sich gleich bleibt, so lange noch etwas von dem Gase übrig ist, ohne dass das abnehmende Volum des noch unverbundenen Einfluss darauf hat. Ist diese Beobachtung richtig, so muss daraus folgen, dass die Grösse der Volum - Verminderung, welche, in einem Instrumente von stets demselben Glas, von derselben Form und Grösse, in einer bestimmten Zeit während des Einflusses von verschiedenen Lichtquellen stattfindet, eine Möglichkeit darbietet, die relative Kraft derselben zu bestimmen. Als er die Wirkungen der Strahlen im Spectrum verglich, fand er, dass das Rothe und Brandgelbe wenig oder keine Wirkung ausübte, oder höchstens eine Wirkung, die sich durch 0,33 bis 0,75 ausdrücken lässt. In dem Gelben, worin die Leuchtkraft ihr Maximum hat, war sie = 2,75, durch das Grüne und Hellblaue stieg sie allmälig bis zu 144 in dem Hellblauen, von da erreichte sie ihr Maximum in dem Dunkelblauen, worin sie 240 wurde und sich dann rasch verminderte durch das Violette bis zu 12,0, was gleich ausserhalb des violetten Endes eintraf. Die Vereinigung des Chlors und des Wasserstoffs hat also dasselbe Maximum, wie Becquerel für das Schwärzen der Silbersalze fand.

Das Mess-Instrument ist ein Heber von einem Glasrohr, welches von der äussersten Kante an gerechnet 0,4 Engl. Zoll im Durchmesser hat. Der kürzere Schenkel ist zugeblasen und bildet den Gasbehälter bis zu ungefähr der Hälfte seiner Länge. Der längere Schenkel ist von der Stelle, welche der Mittelhöhe für den Stand der das Gas einsperrenden Flüssigkeit in dem kürzeren Schenkel entspricht, zu einem dünneren Rohr ausgezogen, an dem eine gradnirte Skale befestigt ist. Die Flüssigkeit, welche das Gas sperren soll, ist mit Chlorgas gesättigte Salzsäure. Damit wird der kürzere Schenkel und ein so langes Stück des längeren gefüllt, dass wenn das zugeblasene Ende aufwärts gekehrt wird, die Flüssigkeit die Biegung des Rohrs so sperrt, dass aus dem langen Schenkel keine Luft hinein kommt. In den kürzeren Schenkel sind eine Strecke von einander zwei Platindrähte eingeschmolzen. Leitet man mit diesen Drähten einen kräftigen hydroëlektrischen Strom durch die Flüssigkeit, so entwickeln sich Chlorgas und Wasserstoffgas zu gleichen Volumen, weil die Salzsäure, wenn sie vorher mit Chlorgas gesättigt worden war, nichts mehr von diesem auflöst. Von dem Draht wird immer ein wenig Platin aufgenommen, was aber nach Draper so wenig beträgt, dass der eingeschmolzene Draht mehrere Monate lang gebraucht werden kann. Draper sättigt seine Säure mit Chlor auf dieselbe Weise, wodurch erreicht wird, dass sich die Flüssigkeit vorher auch mit Wasserstoff sättigt, und wenn sie dann Chlorgas an dem positiven Leiter zu geben anfängt, so ist sie für die Anwendung fertig. Sobald die gewünschte Por-

tion Gas erhalten worden ist, wird der elektrische Strom unterbrochen. Die Flüssigkeit ist dann in dem ausgezogenen dünnen Rohr hinaufgetrieben, an dessen Skale der Standpunkt derselben abgelesen wird. Die ganze Einrichtung muss bei dem möglichst schwächsten Lichte gemacht und das Instrument mit einer für das Licht undurchdringlichen Hülle umgeben werden. Dieses Instrument soll so empfindlich sein, dass ein in der Nähe hervorgebrachter elektrischer Funken, ungeachtet derselbe bekanntlich einen unmessbar geringen Zeitmoment dauert, einen bemerkbaren Ausschlag an der Skale gibt.

Das Instrument ist sehr beachtungswerth, aber es ist noch vieles daran zu vervollkommenen übrig geblieben, in Rücksicht auf den unveränderten Druck auf das Gas, sowohl durch die Flüssigkeit als auch durch die Luft, und in Betreff der Temperatur, welche sowohl die äussere umgebende, als auch das Licht bewirken kann, und die, welche durch die Vereinigung der Gase hervorgebracht wird.

Lichtentwickelung durch hydroëlektrische Entladung.

Durch die vollkommnere Construction, welche Bunsen der von ihm erfunden elektrischen Säule *), in welcher in Salpetersäure gestellte Kohle der negative Elektromotor ist, gegeben hat, wurde es möglich, dieses Instrument zur Hervorbringung von starkem Licht mit sehr geringen Kosten anzuwenden. Das Licht entsteht durch Entladung der Säule zwischen zwei Kohlenspitzen, welche Bunsen sowohl unveränderlicher als auch mit demselben elektrischen Strom fast doppelt so viel

*) Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 28.

Licht gebend gefunden hat, wenn sie vorher mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron getränkt worden sind. Durch Einschluss derselben in eine Kugel von klarem Glas kann ausserdem die Verbrennung der Kohle durch den Wechsel der umgebenden Luft verhindert werden.

Das Licht, was auf diese Weise von 48 Paaren einer solchen Säule hervorgebracht wird, ist gleich dem von 572 Stearinlichtern.

Um dabei den Verbrauch an Zink und Säure zu bestimmen, so hat er das hydroëlektrische Aequivalent des Zinks zu bestimmen gesucht (d. h. die Quantität von Zink, welche verbraucht wird, um einen elektrischen Strom von bestimmter Intensität eine bestimmte Zeit lang zu unterhalten). Für diesen Zweck hat er 15 bis 16 Secunden lang an einem einfachen hydroëlektrischen Paar gleichzeitig bestimmt, wie viel von dem Zink aufgelöst wurde, und welche Intensität der Strom dabei hatte. Durch Vergleichung der Quantität von Zink, welche bei ungleicher Stromstärke aufgelöst wurde, fand er sie stets in einerlei Verhältniss zur Stärke des Stroms, und er berechnet als Mittel von mehreren Versuchen für das hydroelektrische Aequivalent des Zinks die Zahl 0,0332. Zur Bestimmung der Aequivalentzahl des Wassers liess er den Strom von vier Paaren durch einen Wasser-Zersetzungs-Apparat gehen, dessen Einrichtung so beschaffen war, dass die Gase nicht wieder zu Wasser verbunden werden konnten. Die Quantität des zersetzten Wassers, welche einem Strom von bestimmter Stärke entsprach, wurde durch Wägung des Apparats vor und nach dem Versuch bekannt, und dadurch ge-

nau erhalten, dass die Gase durch Trocknungsröhren, die mit dem Apparat gewogen worden waren, weggingen. Die Versuche gaben als Mittel von 4 wohl übereinstimmenden Versuchen die Zahl 0,00927 *). Diese relativen Zahlen sprechen zum Vortheil von Faraday's Gesetz für constante elektrolytische Action, und sie weisen aus, dass die Quantität des zersetzten Wassers dem durchgehenden Strom proportional ist, und dass das ungleiche Leitungsvermögen der Pole und auch das der zersetzten Flüssigkeit keinen wesentlichen Einfluss darauf hat. Das Aequivalent des Zinks kann dann zur Auflösung der Probleme dienen, welche die oeconomische Anwendung der Säule betreffen. Den Verbrauch von Zink erhält man durch Multiplication dieser Zahl mit der, welche die Mittelstärke des Stroms, so wie die Fortsetzung desselben in Sekunden und die Anzahl der einfachen Paare ausdrückt, aus welchen die Säule besteht.

In Betreff des Verbrauchs von Salpetersäure wissen wir, dass 1 Aequivalent Schwefelsäure und 1 Aequivalent Zink nur ½ Aequivalent Salpetersäure entsprechen.

---

*) Die Resultate dieser Versuche sind in folgender tabellarischer Uebersicht enthalten:

Stromstärke.	Zeit in Sekunden	Gewicht des zersetzten Wassers in Brüchen von Grammen	Aequivalentzahl des Wassers	Aequivalentzahl des Zinks.
96,876	600	0,5392	0,0092765	0,033256
68,694	900	0,5695	0,0092115	0,033023
27,062	1800	0,4693	0,0093236	0,033424
7,0204	7200	0,4686	0,0092706	0,033234
		Mittelzahl	0,0092705	0,033234

Wenn man diese Berechnungsweise anwendet, so zeigt es sich, dass zu einer einstündigen Unterhaltung eines hydroelektrischen Lichts, welches 572 Stearinlichtern *) entspricht, nur 390 Grammen (22,571 schwed. Loth) Zink, 466 Grammen (34,323 Loth oder 1 Pfund und 2⅛ Loth) schwefelsäure, und 606 Grammen (45,704 Loth oder 1 Pfund 13⅝ Loth) Salpetersäure von 1,306 specif. Gewicht erfordert werden. Der Preis dieser Substanzen weist leicht aus, dass man schwerlich eine so starke Erleuchtung auf andere Weise mit eben so geringen Kosten erhalten kann. Diese Erleuchtungsweise hat dagegen das Unvortheilhafte, dass sie nicht zu allen Zwecken angewendet werden kann, indem die ganze Lichtmasse divergirend von einem einzigen Punkt ausgeht, während die Erleuchtung mit Lichtern und Lampen von einer grossen Anzahl von weniger stark leuchtenden und über den zu erleuchtenden Raum vertheilten Centra's ausgeht. Aber sie eignet sich vortrefflich zur Hervorbringung eines Lichts, wel-

*) In einer späteren, privatim gemachten Mittheilung hat dieser ausgezeichnete Naturforscher angegeben, dass mit einem vervollkommneten Licht-Messungs-Instrument bestimmt worden sei, dass 44 Paare von seiner Säule, mit einer Stromstärke von nur 67,6, zwischen Kohlenspitzen ein Licht hervorbringen, welches 1171,3 Stearinlichtern entspricht, und 1 Pfund Zink in der Stunde verzehren. Wiewohl der leuchtende Fleck dabei nur 2 bis höchstens 4 Quadrat-Millimeter einnimmt, so sieht er doch, in Folge des Einflusses der Irradiation, in einer Entfernung von 50 Schritt aus, wie eine Sonne von der Grösse einer Hand, in der Entfernung von 1000 Schritt davon kann man eine Schrift lesen. In der nächsten Nähe kann man Daguerrotypen damit machen.

ches in weiter Entfernung gesehen werden soll, und man hat angefangen, dasselbe in Steinkohlengruben anzuwenden, wo der in die umgebende Glaskugel eingeschlossene Leuchtpunkt leuchtet ohne alle Gefahr einer Entzündung der brennbaren, der Luft eingemengten Gase.

Wärme. Entwickelung derselben bei chemischer Vereinigung. Graham's Versuche.

Graham*) hat über die relative Wärmequantität, welche sich bei der Vereinigung einiger schwefelsaurer Salze mit verschiedenen Quantitäten von Krystallwasser entwickelt, so wie auch über die Wärme, welche bei der Auflösung verschiedener Salze gebunden wird, eine Untersuchung angestellt. Diese Arbeit ist von grossem Interesse. Graham hat bemerkt, dass, wenn sich die Säure in Gestalt von $\dot{H}\dddot{S}$ mit einer Basis vereinigt, die sich entwickelnde Wärme den Unterschied zwischen der Wärme ausmacht, welche die wasserfreie Säure bei ihrer Vereinigung mit 1 Atom von der angewandten Base, von der das Wasser ausgetrieben wird, frei machte, geschieht aber der Versuch auf nassem Wege, so zeigt nicht die Temperatur-Veränderung der Masse diese Wärmequantität, sondern man erhält eine Wärmequantität, die aus der zuletzt erwähnten Wärme-Entwickelung und aus der Wärme zusammengesetzt ist, welche das Salz bei seiner Vereinigung mit einer gewissen Atomen-Zahl von Krystallwasser entwickelt, mit Abzug der Wärme, welche bei der Lösung des Salzes in der Flüssigkeit absorbirt wird. Um von der Sättigung der Säure mit der Base ein Resultat zu erhalten, muss man

*) Phil. Mag. XXII, 329. Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 151.

also diese beiden Wärmequantitäten kennen, die eine abziehen und die andere hinzuaddiren. Recht klar wird jedoch das Resultat auch nicht durch diese Correction, indem die Schwefelsäure sich vorher in flüssigem, d. h. in aufgelöstem Zustande befindet, und der Versuch also nicht ganz die Wärme-Quantität gibt, welche das Salz in fester Form bei seiner Auflösung aufnimmt, sondern nur die, welche sich auf die feste Base bezieht.

Ungeachtet es behauptet worden ist, dass verschiedene Basen von derselben Art, wenn sie sich mit derselben Säure vereinigen, gleichviel Wärme entwickeln sollten, so fand Graham bei Versuchen, die er nur als blosse Erkennungs-Versuche ansieht, dass 1 Atom Kupferoxyd, Zinkoxyd und Talkerde, wenn sie in einer gleichen Quantität Wasser mit 1 Atom Schwefelsäure ($\dot{H}\dddot{S}$) verbunden werden, die Temperatur des Gemenges in folgenden relativen Verhältnissen erhöhen: 4°,20, 5°,18 und 11°,70, Verhältnisse, die durch die oben erwähnten Correctionen zu 1°37, 2°,21 und 8°,41 reducirt werden, welche weit entfernt sind, gleich genannt werden zu können, und welche sehr nahe mit den multiplen Verhältnissen 2, 3 und 12 übereinstimmen. Zur Bestimmung der Wärme, welche sich bei der Vereinigung einer Säure mit der Base entwickelt, müssen also genaue Versuche über die Wärme-Entwickelung durch die Vereinigung mit Krystallwasser, und über die Wärme-Absorption durch die Auflösung vorangehen, welche Versuche der Gegenstand dieser Abhandlung sind.

Die Versuche wurden durch Mengung mit Was-

ser angestellt und durch genaue Bestimmung der Temperatur, bis zu welcher die Flüssigkeit durch die Mengung stieg. Das Gefäss war ein grösserer Platintiegel, die Quantität des Wassers betrug 1000 Gran, die Masse wurde mit einem hohlen Stab von Palladium umgerührt. Die Temperatur der Masse war bei den meisten Versuchen vor der Mengung eben so viel Grade unter der der umgebenden Luft, als sie in Folge von angestellten Erkennungs-Versuchen sich durch die Mengung darüber erhöhen musste. Der Tiegel wurde in gekämmte Baumwolle in ein grösseres Gefäss gestellt, und die Vergleichungen zwischen verschiedenen Körpern geschahen nach deren Atomgewichten.

Die ersten Versuche betrafen die Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser, wobei er von $\dot{H}\dddot{S}$ ausging, und das Resultat erhielt er durch die Bestimmung der abnehmenden Wärmequantität, die sich in dem Maase entwickelte, als die angewandte Säure vorher mit 1, 2 und 3 Th. Wasser verbunden und darauf bis zu einer bestimmten Temperatur erkaltet worden war. Er fand dann, dass die Temperatur des Gemenges auf folgende Weise durch eine verschiedene Anzahl von Wasseratomen erhöht wurde:

$$\dot{H}\dddot{S} + \dot{H} = 1^{\circ},47\text{*)}$$
$$+ 3\dot{H} = 1^{\circ},09$$
$$+ 5\dot{H} = 0^{\circ},43$$
$$+ 7\dot{H} = 0^{\circ},19$$

Unbestimmt grosser
Ueberschuss an Wasser = 0°,68.

---

*) Die Gradzahlen sind Reaumur'sche.

Hier sind, wie man sieht, je zwei Atome Wasser hinzugekommen. Dies gründet sich darauf, dass er durch Versuche gefunden hatte, dass sowohl das zweite als auch das dritte Wasseratom ein und dieselbe Wärmequantität entwickelte, was anzuweisen schien, dass keine Verbindung von $\dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H}$ existirt, sondern dass dies ein Gemenge von $\dot{H}\dddot{S} + \dot{H}$ mit $\dot{H}\dddot{S} + 3\dot{H}$ ist. Bei dem vierten und fünften Wasseratome waren jedoch nicht die Resultate der Versuche so nahe dieselben, wie bei den zweiten und dritten (= 24,19); aber Graham hält es doch für möglich, dass auch hier dasselbe gilt, insbesondere da mehrere Salze, welche verschiedene Gehalte an chemisch gebundenem Wasser aufnehmen, von dem einen Verbindungsgrade häufig einen Sprung zu dem zweiten von zwei oder mehreren Wasseratomen machen, zwischen denen keine Verbindung dargestellt werden kann. Im Uebrigen fand Graham, dass $\dot{H}\dddot{S}$ auch noch Wärme entwickelt, nachdem sie sich schon mit 49 Atomen Wasser verbunden hat, welche ihr 9faches Gewicht ausmachen, aber er bestimmte nicht, welche Anzahl von Wasseratomen erforderlich ist, um nachher keine Entwickelung von Wärme mehr zu bewirken.

Wiewohl Graham's und Hess' *) Versuche eine allgemeine Uebereinstimmung darbieten, so zeigt sich doch zwischen ihnen eine Abweichung, welche Graham durch folgende Vergleichung ausdrückt:

*) Jahresb. 1842, S. 30.

Wärme, entwickelt durch das erste		H.	G.
Wasseratom	=	2	2
durch das zweite	=	1	0,72
durch die drei folgenden	=	1	1,35
durch Wasser im Ueberschuss	=	1	1,18.

Wenn 1 Atomgewicht von einem jeden der folgenden wasserfreien Sulfate unter den oben angegebenen Umständen aufgelöst wurde, so entstanden folgende Temperatur-Erhöhungen, unter denen auch $\dot{H}\ddot{S}$ zur Vergleichung aufgestellt ist:

Schwefelsaures	Manganoxydul	3°,22
—	Kupferoxyd	3°,73
—	Wasser	3°,86
—	Zinkoxyd	4°,17
—	Talkerde	4°,33,

wobei inzwischen zu bemerken ist, dass der von Salzen entwickelten Wärme auch die Wärme hinzugefügt werden muss, welche durch die Auflösung der gebildeten Salze absorbirt wird, was wiederum nicht der Fall ist mit $\dot{H}\ddot{S}$, welche schon vorher flüssig ist.

Schwefelsaure Talkerde. 77,35 Gran krystallisirten Salzes ($\frac{1}{20}$ von dem Atomgewicht in Granen ausgedrückt) wurden in 960,6 Gran Wassers (wobei 39,4 Gran Krystallwasser des Salzes 1000 Gran voll machen) aufgelöst, und bei 3 Versuchen entstand eine Temperatur-Erniedrigung von 0°,96, 0°,90 und 0°,89, Mittelzahl = 0°,92.

37,98 Gran wasserfreien Salzes (ein Aequivalent für 77,35 Gran wasserhaltigen) wurden in 1000 Gran Wasser aufgelöst, wodurch sich die Temperatur bei 2 Versuchen um 4°,30 und 4°,36

erhöhte, Mittelzahl = 4°,33. Wird hierzu die Wärme gelegt, welche durch die Auflösung des neu gebildeten Salzes in der Flüssigkeit absorbirt wird, = 0°,92, so erhält man 5°,25, die Temperatur, um welche die Mischung durch die Vereinigung mit Krystallwasser erhöht wird.

Wurde 1 Atomgewicht von $\dot{M}g\dddot{S} + \dot{H}$ auf ähnliche Weise aufgelöst, so bekam die Mischung die Temperatur nach einer Mittelzahl = 3°,03 und corrigirt = 3°,95, was ausweist, dass die Vereinigung des Salzes mit dem ersten Wasseratom die corrigirte Temperatur der Mischung um 1°,30 erhöhen würde, was gerade $\frac{1}{4}$ von der ist, welche alle 7 Wasseratome entwickelt hatten, denn $\frac{5°,25}{4} = 1°,31$.

Schwefelsaures Zinkoxyd erniedrigt bei seiner Auflösung die Temperatur der Mischung um 1°,0, die Vereinigung mit Krystallwasser erhöht sie um 4°,17; das corrigirte Resultat wird also 5,17. Die Vereinigung des Salzes mit 1 Atom Wasser gibt 1°,71 corrigirtes Resultat, und dies ist $\frac{1}{3}$ von 5°,17, denn $\frac{5,67}{3} = 1°,72$.

Schwefelsaures Kupferoxyd. a) Abkühlung durch das Auflösen von $\dot{C}u\dddot{S} + 5\dot{H} = 0°,67$. b) Erwärmung durch Auflösen von wasserfreiem Salz = 3°,73. c) Corrigirte Wärme-Entwickelung = 4°,40. d) Wärme-Entwickelung von 1 Atom Wasser = 1°,59. e) Verhältniss derselben zur Wärme-Entwickelung von allen 5 Atomen = $\frac{1}{3}$.

Schwefelsaures Eisenoxydul. a) (S. das Vorhergehende) = 1°,04. b) = 1°,06. c) = 0°,02.

Schwefelsaures Manganoxydul. a) = 0°,12. b) = 3°,22. c) = 3°,34. d) = 1°,43. e) = $\frac{2}{5}$.

Graham hat gefunden, dass zwei Salze, die sich in einer Auflösung zu einem Doppelsalze vereinigen, keine Wärme entwickeln; auch hat er Versuche nach ähnlicher Art angestellt über die Wärme-Entwickelung bei der Vereinigung eines dieser Salze mit Krystallwasser; wasserfreies schwefelsaures Talkerde-Kali erhöhte bei seiner Auflösung die Temperatur um 3°,90, Zinkoxyd-Kali um 4°,30 und schwefelsaures Kupferoxyd-Kali um 5°,01.

Folgende Uebersicht zeigt die relative Wärme-Absorption bei der Auflösung von 24 Salzen, jedes zu einem Atomgewicht:

Schwefelsaure Talkerde	mit 7 Atomen Wasser	=	0°,92
Schwefelsaures Zinkoxyd	— —	=	1°,00
Eisenoxydul	— —	=	1°,06
Kupferoxyd	mit 5 Atomen Wasser	=	0°,67
Manganoxydul	— —	=	0°,12
Talkerde-Kali	mit 6 Atomen Wasser	=	2°,30
$\dot{M}g\,\dot{N}H^4$	— —	=	2°,24
$\dot{M}n\,\dot{N}H^4$	— —	=	2°,21.
$\dot{F}e\,\dot{N}H^4$	— —	=	2°,27
Eisenoxydul-Kali	— —	=	2°,47
Zinkoxyd-Kali	— —	=	2°,60
$\dot{C}u\,\dot{N}H^4$	— —	=	2°,63
$\dot{Z}n\,\dot{N}H^4$	— —	=	2°,73
Kupferoxyd-Kali	— —	=	3°,04
Natron	mit 10 Atomen Wasser	=	4°,50
Kali	wasserfrei	=	1°,51
Ammoniumoxyd	desgl.	=	0°,51
Chromsaures Kali	wasserfrei	=	1°,18.

Zweifach chromsaures Kali wasserfrei	$= 3^0,96$
Salpetersaures Kali desgl.	$= 3^0,96$
Dreifach chromsaures Kali desgl.	$= 2^0,28$
Zweifach phosphorsaures Kali mit 2 At. Wasser	$= 2^0,24$
Zweifach arseniksaures Kali desgl.	$= 2^0,26$
Saures schwefelsaures Kali $\dot{K}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$	$= 1^0,95.$

Chodnew's Versuche.

Aehnliche Versuche über die Wärme-Absorption bei der Auflösung verschiedener anderer Salze hat Chodnew *) angestellt. Derselbe hat seine Versuche nach denselben Principien, aber nach einer anderen Methode ausgeführt. Das summarische Resultat weist die folgende Uebersicht aus, welche 1 Atomgewicht von jedem Salz voraussetzt, und in welcher die daneben stehende Zahl die relative Wärme-Absorption bei der Lösung bedeutet:

$NaCl$	125,1	$\dot{Na}\dddot{S} + 10\dot{H}$	1123,0
NH^4Cl	505,0	$\dot{Zn}\dddot{S} + 7\dot{H}$	199,3
KCl	525,0	$\dot{Mg}\dddot{S} + 7\dot{H}$	241,2
$\dot{K}\dddot{S}$	382,0	$BaCl + 2\dot{H}$	281,4
$\dot{Na}\ddot{C} + 10\dot{H}$	999,4	$\dot{Na}^2\dddot{\dot{\dot{P}}} + 25\dot{H}$	2436,0.

Von den hier untersuchten Salzen befinden sich die drei ersten in der zweiten Columne auch in Graham's Uebersicht; aber vergleicht man Chodnew's relative Zahlen mit denen von Graham, so ergibt sich, dass sich die des letzteren unter einander nicht so verhalten, wie die des ersteren, wiewohl sie allerdings dieselbe allgemeine Richtung haben. Nach Graham ist das Verhältniss zwischen dem Salz der Talkerde und dem des Zinkoxyds fast gleich, nach Chodnew ist

*) Journ. für pract. Ch. XXVIII, 116.

die Zahl für das erstere um $\frac{1}{5}$ grösser, wie die für das letztere.

Andrew's Versuche.

Andrew's *) hat über die Wärmequantität Versuche angestellt, welche sich bei der Vereinigung des Zinks und Eisens mit Chlor, Brom und Jod entwickelt. Die Resultate dieser Versuche sind folgende:

1) Die Wärme, welche sich entwickelt, wenn man 1 Atomgewicht Zink vereinigt mit:

1 Aequivalent	Chlor, erwärmt ein gleiches Gewicht Wasser	zu	2766°
1 —	Brom	zu	2284°
1 —	Jod	zu	1474°

(Es ist bemerkenswerth, dass sich diese Zahlen nahe wie 2, 3 und 4 verhalten).

2) Die Wärme, welche entwickelt wird, wenn sich 2 Atome Eisen vereinigen mit:

3 Aequivalenten	Chlor, erwärmt ein gleiches Gewicht Wasser	auf	3246°
3 —	Brom,	auf	2302°
3 —	Jod,	auf	834°

(Hier ist das Verhältniss nahe = 1, 3 und 4).

3) Wird Eisenchlorid, Eisenbromid oder Eisenjodid mit mehr Eisen zu Chlorür, Bromür oder Jodür vereinigt, so entwickelt sich in allen 3 Fällen für eine gleiche Quantität Eisen eine gleiche Quantität von Wärme.

Wiewohl die Resultate der Versuche sehr wohl damit übereinstimmen, so ist doch dieses Verhältniss schwierig zu begreifen; denn, wenn sich $FeCl^3$, $FeBr^3$ oder FeI^3 mit 1 At. Eisen zu 3FeCl u. s. w. verbinden, so ist es doch 1 Atom Eisen,

*) Poggend. Ann. LIX, 428.

welches sich mit 1 Aequivalent Chlor, Brom oder Jod vereinigt. Ist dann die Wärme-Entwickelung in allen drei Fällen gleich, so muss daraus folgen, dass 1 Atom Eisen mit 1 Aequivalent von jedem dieser Salzbilder eine gleiche Wärme-Quantität entwickelt, und dass der Unterschied in dem vorhergehenden Versuche nur der Vereinigung von 2 Atomen Chlorür, Bromür oder Jodür mit 1 Aequivalent von dem Salzbilder angehört. Aber dies stimmt schlecht mit dem Versuche beim Zink überein.

Gebundene Wärme.

Ueber die gebundene Wärme sind neue und zahlreiche Versuche angestellt worden von De la Provostaye und Desains*) und von Regnault**). Bekanntlich glaubt man aus älteren Versuchen zu wissen, dass die Wärme, welche verschwindet oder latent wird, wenn ein bestimmtes Gewicht Eis von 0° zu Wasser von 0° schmilzt, gerade hinreichend wäre, die Temperatur derselben Wasserquantität von 0° bis auf + 75° zu erhöhen. Die ersteren haben in 17 Versuchen gefunden, dass dieses Wärmequantum etwas grösser ist, als wir bis jetzt geglaubt haben. Der niedrigste Versuch gab 78°,75 und der höchste 79°46. Die Mittelzahl von allen Versuchen ist = 79°,01. Die Mittelzahl von Regnault's Versuchen ist 79°,06. Daraus folgt also, dass das Wasser bei seinem Festwerden zu Eis bei 0° eine Quantität Wärme verliert, welche seine Temperatur von 0° auf 79° erhöht haben würde.

Ueber die gebundene Wärme verschiedener

*) Annal. de Ch. et de Phys. VIII, 5.

**) Das. VIII, 19.

unbeständiger Gase sind von Person *) Versuche angestellt worden, aber die Ausführungsweise derselben ist von einer so rohen Art, dass die Resultate schwerlich nur als Approximationen zur Wahrheit angesehen werden können. Er hing eine kleine Kapsel von Platin oder Silber in den oberen Theil des Lampenglases einer brennenden Oellampe auf, brachte dann einen Tropfen von den Körpern darauf, die verflüchtigt werden sollten, bestimmte die Zeit, welche darauf verstrich, und berechnete danach die latente Wärme des Dampfs.

Fortgesetzte Versuche über die specifische Wärme der Körper von Regnault.

Regnault **) hat Fortsetzungen seiner Versuche über die spec. Wärme verschiedener Körper mitgetheilt, und dabei Dulong's und Petit's Methode, sie durch die Abkühlungszeit im luftleeren Raume zu bestimmen, einer Prüfung unterworfen; aber er hat gefunden, dass diese Methode keine so zuverlässige Resultate gibt, wie die durch Mengung mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten, so dass er glaubt, dass sie nur da gewählt werden müsse, wo die andere nicht anwendbar ist. Durch Vergleichung der specif. Wärme der flüssigen Chlorverbindungen von Zinn, Titan und Kiesel, so wie der Zinnsäure, Titansäure und Kieselsäure suchte er Kenntniss zu erlangen, ob nicht die Kieselsäure nur 2 Atome Sauerstoff enthalte; aber in keinem Fall stimmten die Resultate so mit dieser Ansicht überein, dass etwas daraus geschlossen werden konnte.

Der hauptsächlichste Theil dieser Arbeit um-

*) L'Institut, Nro 507, 310.

**) Ann. de Ch. et de Phys. IX, 322.

fasst Versuche über die specif. Wärme verschiedener flüssiger Körper, als Alkohol, Schwefelkohlenstoff, einige flüchtige Oele, u. s. w. Auch hat er die specif. Wärme derselben bei Temperaturen unter + 15° untersucht und sie in diesen stets niedriger gefunden. Folgende Tabelle zeigt die hauptsächlichsten Resultate dieser Versuche bei Temperaturen zwischen + 20° und + 15°.

Name	Specif. Gewicht	Specif. Wärme	Name	Specif. Gewicht	Specif. Wärme
Terebén	0,8564	0,4267	Phosphorchlorid	1,5911	0,1991
Citronenöl	0,8518	0,4501	Kohlensulfid	1,2676	0,2206
Petrolèn	0,8888	0,4342	Aether	0,7185	0,5157
Benzin	0,8838	0,3932	Aethylsulfür	0,8356	0,4772
Nitrobenzin	1,2054	0,3499	Aethyljodür	1,9348	0,1584
Kieselsuperchlorid	1,4884	0,1904	Alkohol	0,8072	0,6148
Titanchlorid	1,7322	0,1828	Oxalsaures Aethyloxyd	1,0898	0,4554
Zinnchlorid	2,2368	0,1416	Holzalkohol	0,8130	0,6009

Das Leidenfrost'sche Phänomen.

Ueber das sogenannte Leidenfrost'sche Phänomen sind ausführliche Untersuchungen von Boutigny *) angestellt worden. Dieses Phänomen besteht bekanntlich darin, dass ein Tropfen Wasser, wenn man ihn auf einen glühenden oder fast so weit erhitzten Körper fallen lässt, durch diesen zurückgestossen wird und seine Gestallt als Tropfen behält, der durch seine eigne Schwere um so mehr abgeplattet wird, je grösser er ist, und sphäroidisch wird mit seinem kürzeren Durchmesser über dem Schwerpunkt, indem das Liquidum in rotirende Bewegung kommt. Boutigny hat sich dabei verschiedene Fragen zur Beantwortung gestellt. In Rücksicht auf den Umstand, welche die niedrigste Temperatur zur Hervorbringung dieses Phänomens sei, fand er,

*) Ann. de Ch. et de Phys. IX, 356.

dass sie für Flüssigkeiten von ungleicher Flüchtigkeit verschieden ist. Für Wasser fand er z. B. + 171°, für wasserfreien Alkohol + 134° und für Aether + 61°. Aber nachdem der Zustand eines rotirenden Sphäroids einmal eingetreten ist, kann sich derselbe bei einer Temperatur erhalten, welche niedriger ist, als zur Hervorbringung desselben erfordert würde. So fand er, dass sich ein gebildeter sphäroidischer Wassertropfen erst bei + 142° über dem Gefässe ausbreitet und dann sogleich verflüchtigt. Die Ursache hiervon muss dann darin gesucht werden, dass die Temperatur der Unterlage um so viel höher sein muss über den richtigen Punkt für die Bildung des Phänomens, dass sie durch den Wassertropfen nicht sogleich unter diese Temperatur abgekühlt wird. Er hat diese Temperatur nicht durch das Darauffallen von siedendem Wasser gesucht (Jahresb. 1843, S. 20). Die Verdunstung des Tropfens geschieht um so rascher, je näher er dieser Minimum-Temperatur kommt, und erfordert beim starken Rothglühen eine 50 Mal längere Zeit, als bei + 100°. Er fand, dass der verdunstende Tropfen nicht völlig seinen Siedepunkt hat. Beim Wasser fand er ungefähr + 96°, aber der Dampf hat nahe die Temperatur des umgebenden Gefässes. Dies führte ihn zu dem Versuche, einen grösseren Tropfen von flüssiger schwefliger Säure auf eine glühende Platinkapsel fallen zu lassen. Er war dem allgemeinen Gesetz unterworfen, wurde sphärodisch, rotirte, verdunstete weit langsamer als bei niedrigerer Temperatur, aber er wurde während dessen allmälig trüber, und wenn der Rest herausgeworfen wurde,

ehe der Tropfen verschwunden war, so zeigte er sich in Gestalt von Eis. Dasselbe fand statt, auch wenn die Kapsel im Muffelofen glühete. Die Erklärung davon ist, dass flüssige schweflige Säure bei — 10° siedet, dass die Luft, welche den Tropfen umgibt, viel durch die Verbrennung gebildetes Wasser enthält, welches derselbe condensirt und unter 0° abkühlt, und welches, wenn man den Versuch zur richtigen Zeit unterbricht, zu Eis gefroren erhalten wird.

Er glaubt bewiesen zu haben, dass die Ursache, weshalb sich der Tropfen nicht bis zu seinem Siedepunkt erhitzt, darin liege, dass die radiirende Wärme nicht in denselben eindringt, sondern von der Oberfläche total reflectirt wird. Dies ist jedoch ein Missverstand. So lange die Wärme strahlend ist, erhöht sie keines Körpers Temperatur. Hier soll erklärt werden, weshalb das stark erhitzte Medium, welches den Tropfen umgibt, nicht durch unmittelbare Mittheilung, d. h. durch das Streben nach einem Temperatur-Gleichgewicht, den Tropfen höher erhitzt.

Er fand, dass alle flüssigen Körper, auch diejenigen, deren Siedeñ in einer Zersetzung und nicht in einer Verflüchtigung ohne veränderte Natur besteht, wie z. B. fette Oele, den Zustand von sphäroidischen Tropfen auf hinreichend erhitzten Körpern annehmen, und führt Versuche an mit Jod, Quecksilberchlorid, Salmiak, Salpetersäure und salpetersaurem Ammoniak. Die Frage, ob der Tropfen sich mit dem erhitzten Körper in materieller Berührung befinde, beantwortet er mit *nein*. Diese Antwort kann allerdings mit aller Sicherheit gegeben werden, da

wir wissen, dass die einander ähnlichen kleinsten Theile eines festen Körpers nicht als mit einander in völliger Berührung befindlich angesehen werden können, in welchem Falle die Volum-Veränderung durch die Temperatur unerklärlich werden würde. Aber bei dem Beweise, welchen Boutigny anführt, dass man den Abstand des Sphäroids von dem erhitzten Körper gegen die Flamme eines Lichts sehen kann, hat er die Folgen der Irradiation vergessen, die sich von beiden Seiten begegnet. Beweisender ist der Versuch, dass ein Sphäroid von Salpetersäure auf einer glühenden Kupferschale, die sich durch das Glühen mit einer Schicht von schwarzem Kupferoxyd überzogen hat, rotirt, ohne kupferhaltig zu werden. Liegen aber lose Flitter von dem Oxyd darauf und werden von der Säure getroffen, so werden sie davon aufgenommen und aufgelöst. Dies scheint zu beweisen, was auch der sphärodische Zustand a priori voraussetzt, dass das Sphäroid an seinem Ruhepunkte der Unterlage nicht so nahe kommt, wie in niedrigerer Temperatur, und davon weiter entfernt erhalten wird, als dass eine chemische Einwirkung stattfinden kann. Ein ausführlicherer Theil der Versuche ist noch zu erwarten.

Die katalytische Kraft.

Die Ansichten über die katalytische Kraft sind noch immer getheilt. Während sich Einige bemühen, aus chemischen Thatsachen Beweise gegen ihre Existenz herzuleiten *), suchen

*) Ricerche intorno alle molecole, de' corpi ed alle loro affinità dependenti dalla forza ripulsiva insita alle medesime; del Dre Bartolomeo Bizio. Venezia, 1843.

Andere neue Beweise für ihre Wirkungen aufzufinden. Von den letzteren mögen Reiset's und Millon's *) Untersuchungen über verschiedene chemische Phänomene, die dadurch bedingt sind, angeführt werden. Sie haben Platinschwamm, Bimstein und Kohlenpulver mit einander verglichen. Bekanntlich scheiden Mangansuperoxyd und Kupferoxyd den Sauerstoff aus chlorsaurem Kali bei einer Temperatur ab, in welcher das Salz allein nicht zersetzt wird, während Kieselsäure dabei ganz unwirksam ist. Sie fanden, dass Platinschwamm und Bimstein das Salz eben so leicht zersetzen, wie Braunstein.

Sie geben an, dass wenn man Weinsäure, Zucker, Butter, Talgsäure, Wachs oder Baumöl mit Platinschwamm einem Strom von Sauerstoffgas aussetzt, sich ihre Bestandtheile zu Kohlensäure und Wasser oxydiren, in einer Temperatur, in welcher sie sich allein gar nicht verändern; das Wachs z. B. bei + 100°, die Butter zwischen + 90° und + 100°; das Baumöl zwischen + 80° und + 90°. Werden zwei Röhren mit salpetersaurem Silberoxyd, von denen eine zugleich Platinschwamm enthält, in einerlei Bad gestellt, und darin bis zu einer Temperatur erhitzt, welche sich der nähert, worin das Salz durch die Hitze zersetzt wird, so zersetzt sich das Salz in dem Rohre, welches Platinschwamm enthält, vollkommen in Silber, Sauerstoffgas und rothe rauchende Salpetersäure, während sich das Salz in dem anderen Rohr unverändert erhält.

Stellt man denselben Versuch mit salpetersau-

*) Journ. f. pr. Chem. XXIX, 365.

rem Ammoniumoxyd in einem Bade von + 160° an, so verändert sich das ungemengte Salz nicht, aber das mit Platin gemengte gibt Gas, welches aber nicht, wie gewöhnlich, Stickoxydulgas und Wasser ist, sondern Stickgas, dem Salpetersäure und Wasser folgt, so dass von 5 Atomen Salz 8 Aequivalente Stickgas, 20 Atome Wasser und 2 Atome Salpetersäure erhalten werden. Die katalytische Kraft hat also nicht allein die Zersetzung in einer Temperatur hervorgebracht, welche das Salz allein verträgt, sondern sie hat auch eine Vereinigung der Grundstoffe nach anderen Verhältnissen veranlasst, als in welche sie durch die Zersetzung in höherer Temperatur umgeändert werden. Setzt man das Platinrohr dieser Temperatur aus, so geschieht die Zersetzung mit einer explosionsähnlichen Heftigkeit.

Bimstein verursacht die Zersetzung dieses Salzes erst bei + 230° und gibt ein Gemenge von Stickgas und Stickoxydulgas. Kohlenpulver explodirt damit bei + 170°, aber seine Wirkung muss aus einer gleichzeitig chemischen und katalytischen zusammengesetzt sein.

Wird der Versuch mit salpetersaurem Harnstoff gemacht, so gibt bei + 130° das Platinrohr in sehr kurzer Zeit alles das Gas, welches von dem Salze entwickelt werden kann, während das Rohr mit dem ungemengten Salz kaum anfängt Gas zu geben. Wird aber die Temperatur unterhalten, so gibt auch dieses fortdauernd alles das Gas, welches davon erhalten werden kann. Werden dann beide Röhren über + 170° erhitzt, so geben sie zwischen + 170° und + 230° wieder Gas, aber die Producte, welche dann erhalten

werden, sind in beiden Röhren von ganz verschiedener Beschaffenheit, so dass, wenn die katalytische Kraft in der ersten Temperatur nur beschleunigend wirkte, sie in der letzteren andere Verbindungen zwischen den Grundstoffen hervorbringt.

Zwei Röhren, welche Weinsäure enthalten, die eine mit und die andere ohne Platin, und welche mit gebogenen Ableitungsröhren versehen sind, geben verschiedene Destillationsproducte; das mit Platin gibt farblose, krystallinische, und reines Kohlensäuregas; das mit reiner Säure gibt die gewöhnlichen, brenzlichen, und gemengte Gase. Hierin liegt eine Andeutung zum Studium der Producte der trocknen Destillation, die nicht vernachlässigt werden darf.

Die Traubensäure, einem ähnlichen Versuch unterworfen, gibt für sich zwischen + 185° und + 190° ohne zu schmelzen ein Gas, von dem 1/10 nicht von Kali aufgenommen wird; mit Platin gibt sie 3 bis 4 Procent unabsorbirtes Gas, und mit Bimstein gibt sie ein Gas, welches von Kali fast ohne Rückstand aufgenommen wird. Mit Bimstein ist die Gasentwickelung bei + 175° rasch und gleichmässig, mit Platin erst zwischen + 185° und + 190°, und in der reinen Säure nicht eher, als zwischen + 195° und + 200°. Der Einfluss des Bimsteins ist insbesondere bei der Citronensäure merkwürdig. Sie entwickelt damit nichts anderes, als Kohlensäuregas; mit Platin und mit der Säure allein werden ausserdem viele andere Gase gebildet.

Oxalsäure wird mit Bimstein nicht leichter zersetzt, als für sich allein, und auch mit densel-

ben Producten, aber mit Kohlenpulver werden die Verhältnisse ganz verändert (wie ist nicht angegeben worden).

Die Dämpfe von Aether oder Essigsäure geben, wenn man sie durch ein bis zu + 300° erhitztes, mit Bimstein gefülltes Porcellanrohr leitet, unverändert durch, aber sie werden einem guten Theil nach in brennbare Gase zersetzt, wenn das Rohr Platinschwamm enthält.

Allotropische Modificationen der Grundstoffe.

Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. 44, einiger Verbindungen des Schwefels mit Phosphor, welche die Richtigkeit eines von mir früher geahnten Verhaltens auszuweisen schienen, dass sich nämlich die allotropischen Modificationen der Grundstoffe in den Verbindungen mit anderen Körpern erhalten und dadurch die Ursache der isomerischen Modificationen werden könnten (Jahresb. 1841, S. 13). Dieser Gegenstand, welcher wohl Aufmerksamkeit verdient, schien mir aus dem, was wir über einen grossen Theil der Grundstoffe wissen, bis zu einem gewissen Grade weiter entwickelt werden zu können, und ich habe daher der K. Vet. Acad. einen Versuch der Art *) mitgetheilt, aus dem ich hier einige Worte anführen will. Bekanntlich haben Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor drei allotropische Zustände. In welchem Grade diese in Betreff des Kohlenstoffs in der grossen Anzahl von ungleich beschaffenen Kohlenstoffverbindungen, die wir kennen, theilnehmen, ist uns vollkommen unbekannt. Die Vermuthungen, welche wir über die allotropischen Verhältnisse des Schwefels und Phosphors

*) K. Vet. Acad. Handl. 1843, p. 1.

machen können, habe ich im vorigen Jahresberichte, S. 39, und S. 51, angeführt. Es ist ferner bekannt, dass der Kiesel zwei bestimmte allotropische Zustände hat, von denen sich der eine auszeichnet durch seine leichte Entzündlichkeit und durch seine Löslichkeit in Fluorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas, und der andere durch seine Unverbrennlichkeit auch vor der Spitze der Oxydationsflamme des Löthrohrs, und durch seine Unlöslichkeit in Fluorwasserstoffsäure. Diesen beiden Zuständen des Kiesels entsprechen ganz ähnliche Zustände der Säure desselben, von denen die eine bis zu einem geringen Grade in Wasser löslich ist, sich noch leichter in Säuren löst, und deren Salze, sowohl natürliche als auch künstliche, mit der grössten Leichtigkeit durch Säuren zersetzt werden; dagegen ist die andere in Wasser und in Säuren unlöslich, und die Salze davon, selbst die, welche alkalische Basen enthalten, lassen sich nicht durch Säuren zersetzen. Es scheint also offenbar zu sein, wenn auch keine entscheidende Beweise dafür erhalten werden können, dass die beiden allotropischen Zustände des Kiesels unverändert in diese beiden Arten von Verbindungen eingehen und deren ungleiche Eigenschaften bestimmen, und dass also die Ungleichheit in dem allotropischen Zustande des Radicals hier die Ursache ist, dass es zwei isomerische Kieselsäuren gibt.

Das Chromoxyd gleicht in diesen Verhältnissen der Kieselsäure. Es hat eine lösliche isomerische Modification, die beim Erhitzen mit Feuer-Phänomen in eine unlösliche übergeht. Wir kennen die Verbindung dieser letzteren mit Schwe-

felsäure und mit Eisenoxydul, und wir haben ausserdem eine ähnliche Chlorverbindung. Das Chrom ist, so weit wir es bis jetzt kennen, unverbrennlich und unlöslich in Säuren; es verhält sich also zu dem unlöslichen Chromoxyd, wie der Kiesel zur Kieselsäure. Wenn diese Ansichten einigen Grund haben, so muss es auch eine allotropische Modification vom Chrom geben, welche dem löslichen Oxyd entspricht. So wie wir das Chrom bis jetzt kennen, ist es in einer sehr hohen Temperatur mit Kohle reducirt worden, und es ist dann unverbrennlich und unlöslich in Königswasser. Ich versuchte daher, wasserfreies Chromchlorid mit Kalium zu reduciren, und erhielt das Metall in Gestalt eines eisengrauen Pulvers, welches unter dem Polirstahle völligen Metallglanz annahm; nach dem Trocknen entzündete es sich beim gelinden Erhitzen und verbrannte mit lebhaftem Feuer-Phänomen, wobei es grünes Oxyd zurückliess; mit einem Tropfen concentrirter Salpetersäure erhitzt, brannte es fast wie Schiesspulver ab; es wurde nicht durch siedendes Wasser verändert, aber es löste sich in Salzsäure mit Entwickelung von Wasserstoffgas und bildete damit eine grüne Auflösung.

Diese Verhältnisse scheinen die angeführte Ansicht zu etwas mehr als zu einer bloss wahrscheinlichen Vermuthung zu erheben. Das Titan zeigt in der Titansäure ganz dieselben Verhältnisse, wie die Kieselsäure und das Chromoxyd. Bekanntlich ist das krystallisirte Titan, welches häufig in Hohöfen erhalten wird, vollkommen unverbrennlich und auf nassem Wege unlöslich in Königswasser. Aber ich fand, dass das Titan,

welches nach H. Rose's Methode aus Titanchlorid-Ammoniak durch gelindes Erhitzen in einem Strom von wasserfreiem Ammoniakgase erhalten wird, sowohl verbrennlich als auch in Königswasser ohne Rückstand auflöslich ist, und glaube daher mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuthen zu können, dass wenn wir bei den Metallen, deren Oxyde entsprechende isomerische Modificationen zeigen, z. B. Tantal, Tellur, Antimon, Zinn, noch keine ähnliche allotropische Modificationen entdeckt haben, dies nicht davon herkommt, dass sie nicht existiren, sondern dass dies darin seinen Grund hat, dass wir noch nicht die Methode ihrer Hervorbringung kennen gelernt haben, gleichwie wir es nicht vermögen, den Kohlenstoff in den allotropischen Zustand von Diamant zu versetzen, wiewohl wir die Existenz desselben sehr gut kennen.

Das Mangan kennen wir nur erst in dem Zustande, worin es leicht verbrennlich ist, Wasser zersetzt, u.s.w.; aber Sefström hat gezeigt, dass wenn dieses Metall während seiner Reduction mit 6 bis 8 Procent Kiesel vereinigt wird, dasselbe dann unverbrennlich und in Königswasser unauflöslich ist. Diese Eigenschaften rühren nicht davon her, dass bei den Versuchen zu seiner Oxydation oder zu seiner Auflösung eine Schicht von Kieselsäure auf der Oberfläche eine weitere Einwirkung verhindert, weil sich mit weit mehr Kiesel verbundenes Platin in Königswasser auflöst, wobei die Lösung, wenn die Kruste von Kiesel gar zu dick wird, allerdings in Folge des mechanischen Hindernisses langsam stattfindet, aber sie fährt dennoch beständig fort. Hier zeigt

es sich also, dass wenn auch höhere Temperatur nicht den in Frage stehenden allotropischen Zustand bei dem Mangan allein hervorbringt, dasselbe ihn doch annimmt, wenn es sich in Verbindung mit einem Körper befindet, welcher Neigung hat, in diesen Zustand überzugehen, so dass sich in dem Kieselmangan beide Grundstoffe in diesem Zustande befinden.

Wenn aber, wie eben angeführt wurde, das Mangan durch Kiesel in diesen Zustand versetzt werden kann, und wenn ihm ausserdem auch ein isomerischer Zustand in den Oxyden entspricht, so folgt, dass die Unlöslichkeit des natürlichen kieselsauren Manganoxyduls, $\dot{M}n^2\dddot{S}i^2$, davon herrühren muss, dass sich die Radicale beider Oxyde in dieser allotropischen Modification befinden, während sie sich dagegen in derselben Verbindung, wenn diese auf nassem Wege hervorgebracht worden ist, in der anderen Modification befinden, auf welche Reagentien mit Leichtigkeit ihre Einwirkung ausüben. Das was von dem Mangan gilt, muss natürlich auch für andere Körper gültig sein können, die entweder mehr oder weniger elektropositiv sind, wie dieses, und wir erhalten also einen Begriff von dem was sonst wenig begreiflich war, dass im Mineralreiche kieselsaure Salze mit Alkalien und anderen stärkeren Basen hervorgebracht worden sind, aus denen nicht durch die kräftigsten Säuren, selbst nicht durch glühendes Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali die Base ausgezogen werden kann. Die Natur bietet andere dar, wo das Gegentheil stattfindet; diesel-

ben sind im Allgemeinen wasserhaltig, und man scheint es der Gegenwart von Wasser zugeschrieben zu haben, dass sie sich so leicht durch Säuren oder Königswasser zersetzen, besonders bei denen, welche nach dem Austreiben des Wassers durch Glühen nicht mehr zersetzt werden; aber dieser Schluss ist nicht richtig; das Wasser hat keinen Theil daran, sondern durch das Glühen werden sie aus einer isomerischen Modification in die andere übergeführt, was wir an einigen kieselsauren Mineralien sehr wohl sehen, welche beim Uebergange aus dem löslichen in den unlöslichen Zustand das Feuer-Phänomen hervorbringen, welches unter günstigen Umständen diesen Uebergang auszeichnet. In dem Granat sind die Bestandtheile in ihrem unlöslichen Zustande enthalten, aber wird er zu Glas geschmolzen, so sind sie in ihren löslichen Zustand übergegangen, woran das Wasser keinen Theil haben kann.

Wenn ich nicht zu sehr irre, so hat das Mineralreich auch Beispiele von kieselsauren Salzen aufzuweisen, in denen sich die Säure in der einen und die Basen in der anderen Modification befinden. Sie sind diejenigen, welche zwar leicht durch Säuren zersetzt werden, aber wobei die Kieselsäure in der Gestalt des Minerals oder der Pulverkörner zurückbleibt, ohne dass sie einen gallertartigen Zustand annimmt, was dann hinreichend beweist, dass sich in den völlig unlöslichen kieselsauren Salzen sowohl die Säure als auch die Basen in derselben Art des isomerischen Zustandes befinden, wenn auch dieser Zustand bei mehreren von diesen Basen in isolirter Gestalt noch nicht hat hervorgebracht werden können.

Aber wenn gewisse Körper die Neigung haben, andere in den hier erwähnten unlöslichen oder indifferenten Zustand zu versetzen, so müssen auch andere Körper eine entgegengesetzte Natur und also die Eigenschaft haben, sie daraus zurückzuführen, wenn sie in hinreichender Masse darauf einwirken. Dieses sehen wir bei den Alkalien, welche, im Ueberschuss angewendet, sowohl auf trocknem als auch auf nassem Wege den indifferenten Zustand aufheben. So löst kohlensaures Kali und Natron die Kieselsäure im Sieden auf, ohne dass sie daraus die Kohlensäure austreibt, und das Aufgelöste ist Kieselsäure; so wenden wir das Glühen mit kohlensaurem Alkali an, um unlösliche Silicate löslich zu machen. Selbst die Veränderung des Granats durch Schmelzen ist von derselben Art, indem er ein kieselsaures Salz mit einem Ueberschuss an Basis ist, die beim Schmelzen ihren eigenen und daneben den allotropischen Zustand des Kiesels verändert. Vergeblich versucht man, geschmolzenen Feldspath oder Glas oder im Allgemeinen solche stark geglühete Mineralien, in welchen die Kieselsäure zwei oder mehrere Male soviel Sauerstoff wie die Basen enthält, durch Säuren zu zersetzen.

Die angeführte Abhandlung enthält im Uebrigen Betrachtungen über die Verhältnisse eines grossen Theils der anderen Grundstoffe, welche in Zukunft zur Erforschung des allotropischen Zustandes auch bei diesen führen können, hergenommen von bestimmten Verschiedenheiten unter bestimmten Umständen in dem Vereinigungsstreben zu anderen Körpern, im specif. Gewicht, in

der specif. Wärme, Krystallform u. s. w. Da aber hierin keine neue Thatsachen vorkommen, so verweise ich in Betreff dieser Betrachtungen auf die Abhandlung.

Es ist nicht möglich sich einen Begriff zu machen, worin die Verschiedenartigkeit der Grundstoffe in ihren ungleichen allotropischen Zuständen besteht, wenn wir auch wohl die einem jeden Zustande angehörigen Eigenschaften bestimmen können. Werden sie davon ausgemacht, dass sich die Atome der Grundstoffe auf eine eigene Weise zu 2, 3 oder mehreren Atomen verbinden, worauf jede Gruppe dieselbe Rolle wie ein einziges Atom spielt, so wie dies bei dem Schwefel den Anschein hat? Oder rühren sie von einem veränderten und fixirten Grad der elektrischen Polarität her, so wie dies bei den im Vorhergehenden angeführten Zuständen aussieht? Dies sind Fragen, zu deren Beantwortung der gegenwärtige Zustand unserer Kenntnisse uns keinen Grund gibt.

Feuer-Phänomen bei der Veränderung des isomerischen Zustandes.

Ich führte im Jahresberichte 1843, S. 30, an, dass Rose durch Versuche zu bestimmen gesucht habe, ob bei dem Feuer-Phänomen, welches bei dem in höherer Temperatur stattfindenden Uebergange des Chromoxyds in den unlöslichen Zustand entsteht, ausser dem Licht auch Wärme entwickelt werde, und dass die Versuche nur eine Lichtentwickelung auszuweisen schienen. Rose *) hat seine Versuche mit Gadolinit, Chromoxyd und Titansäure wiederholt, und sie nach einer andern Methode angestellt. Diese Körper wurden in einem langen Rohr erhitzt, welches

*) Poggend. Ann. LIX, 476.

mit einem Thermometerrohr versehen war, durch welches die durch die Erhitzung ausgedehnte Luft in Wasser geführt wurde. Das Rohr wurde zwischen Kohlen erhitzt, und die Luft aus dem Thermometerrohr durch das Steigen der Temperatur in dem Rohre sehr regelmässig hervorgetrieben. Aber in dem Augenblicke, wo das Feuer-Phänomen stattfand, wurde die Entwickelung sehr heftig und kehrte sogleich darauf wieder zu ihrem früheren gleichmässigen Gang zurück, was deutlich darlegt, dass das Feuer-Phänomen mit einer Entwickelung von Wärme begleitet ist. Sie war bei dem Gadolinit am stärksten, schwächer beim Chromoxyd und am schwächsten bei der Titansäure.

Atomgewichte. Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte, S. 319, einiger von Gerhardt aufgestellten Ideen über die Unrichtigkeit in der Methode, das relative Gewicht der Atome der Körper zu berechnen. Im Zusammenhang hiermit hat er *Betrachtungen über die Aequivalente einiger einfachen und zusammengesetzten Körper* *) mitgetheilt. Im Anfange dieser Abhandlung macht er die Bemerkung, „dass man in der unorganischen Chemie die Aequivalentgewichte auf das Atomgewicht des Sauerstoffs, angenommen zu 100, aber in der organischen Chemie, mit demselben Atomgewicht, zu 200 genommen, bezogen habe. Man hat also dem organischen Sauerstoff ein doppelt so grosses Atomgewicht beigelegt, wie dem unorganischen." „Untersuchen wir jetzt," fügt er hinzu, „wie

*) Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 238.

diese sonderbare Anomalie in die Wissenschaft eingeführt worden ist."

Ich halte diesen Auszug aus seinen Betrachtungen für ganz hinreichend, indem es mir nicht bekannt ist, dass sonst Jemand anders als er eine solche Inconsequenz begangen hat, die ungeachtet seiner Autorität niemals in der Wissenschaft eingeführt worden ist. Denjenigen, welcher sich für das interessirt, was Gerhardt im Uebrigen hierüber denkt, muss ich auf die Abhandlung verweisen; denn gewiss wird es niemals Eingang in die Wissenschaft erlangen.

Metalloide. Zusammensetzung des Wassers.

Dumas *) hat die Versuche über die Zusammensetzung des Wassers, deren Resultate im vorigen Jahresberichte, S. 26, mitgetheilt wurden, ausführlich beschrieben und sie mit einer Zeichnung des dabei angewandten Apparats begleitet. Aus dieser Abhandlung will ich Folgendes anführen: Um reines Wasserstoffgas zu bekommen, wandte er ausser reiner Schwefelsäure, die frei von Salpetersäure und schwefliger Säure war, zur Auflösung des Zinks, nachfolgende Reagentien zur Reinigung des Gases an: das Gas wurde zuerst in einem Uförmig gebogenen, 1 Meter langen Rohr über eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd geleitet; das Rohr war zu diesem Zweck mit grob zerstossenem und mit der Bleilösung befeuchteten Glas gefüllt, um Schwefelwasserstoffgas daraus wegzunehmen. Darauf wurde es durch ein ähnliches Rohr geleitet, worin das Glas mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd be-

*) Annal. de Ch. et de Phys. VIII, 199.

feuchtet war, um Arsenikwasserstoffgas daraus zu entfernen; dann durch ein eben solches Rohr, welches mit Bimsteinstücken gefüllt war, die mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali getränkt worden waren; von diesem durch ein mit Stücken von gewöhnlichem festen kaustischen Kali gefülltes Rohr, hierauf durch ein anderes, mit Stücken von geglühetem kaustischen Kali gefülltes Rohr, und zuletzt wurde das Gas in einem Rohr ausgetrocknet, welches Bimsteinstücke enthielt, die in reine concentrirte Schwefelsäure getaucht worden waren, und welches mit Stücken von Eis umgeben wurde. Diese Umgebung mit Eis hatte nicht den Zweck, die Tension der Säure zu vermeiden, sondern die Zersetzung derselben durch das Wasserstoffgas zu verhindern, indem Dumas gefunden hatte, dass schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur ein wenig Wasser und eine bemerkbare Quantität schwefliger Säure dadurch hervorgebracht wird. Zuweilen geschah das Trocknen des Gases in einem Rohr, welches ein Gemenge von Bimsteinstücken und wasserfreier Phosphorsäure enthielt, so dass das Zusammenbacken der letzteren durch die ersteren verhindert wurde. Das so bereitete Gas ist ganz geruchlos. Hunderte von Litern dieses Wasserstoffgases, welche sich zufälligerweise in der Luft des Laboratoriums verbreiteten, liessen ihre Gegenwart nicht durch den Geruch ahnen.

Den einen von den Einwürfen, welche ich gegen die Resultate seiner im Uebrigen gut ausgeführten Versuche gemacht habe, und welcher sich auf die Vermuthung gründete, dass eine geringe Menge von Schwefelsäure in dem Gase ab-

dunsten könne, widerlegt er damit, dass die Resultate, welche aus den Versuchen von Baron Wrede und von Vogel (Jahresb. 1844, S. 36) gezogen worden seien, von einem geringen Gehalt an schwefliger Säure in der Schwefelsäure hergerührt hätten, die dem Gase gefolgt wäre und den Niederschlag in dem Barytwasser veranlasst habe. Dies ist wahrscheinlich auch richtig. Ich habe ein Glas mit weitem Boden, welches zu Pulver geriebenes wasserfreies Chlorbarium enthielt, auf eine geschliffene Glasplatte gestellt, und auf die Mitte des Bodens ein Weinglas gebracht, welches ein Uhrglas trug, das bis an den Rand mit gut ausgekochter destillirter Schwefelsäure gefüllt worden war, und darüber eine Glasglocke gestellt, so dass diese luftdicht schloss. Diese Vorrichtung blieb von Anfang September des verflossenen Herbsts bis Mitte Ocber stehen. Es ist klar, dass wenn die Schwefelsäure abdunstet und die darüber befindliche Atmosphäre ihres Gases auch niemals so niedrig wird, es doch an den Seiten des Glases herabfliessen und von dem Barytsalz absorbirt werden muss. Aber dieses Salz löste sich nach Verlauf von 6 Wochen noch vollkommen klar auf.

Den zweiten Einwurf, welcher die Frage berührte, ob das gewogene flüchtige Wasser luftfrei war oder nicht, wie das erstere erhalten werden oder ob in dem letzteren Falle das Gewicht der Luft in dem Wasser bestimmt und abgerechnet werden könne, hat er nicht berührt, und dieser Einwurf war ihm vermuthlich damals unbekannt.

Aber er hat einen dritten Einwurf hinzugefügt, der jedoch von geringer Wichtigkeit zu sein

scheint. **Melsens** hatte beobachtet, dass das sich reducirende Kupfer, wenn es nicht sehr stark erhitzt wird, eine Portion Wasserstoffgas einsaugt, die es nicht eher abgibt, als bis es verbrannt wird, wobei dann Wasser gebildet wird. Inzwischen hatte sein Versuch nicht mehr als 7 Milligramme Wasserstoff auf 240 Grammen Kupfer ausgewiesen.

Die Einfachheit des Stickstoffs in Frage gestellt.

In Bezug auf **Brown's** bekannte, aber von allen Seiten widerlegte Versuche zur Verwandlung des Paracyans in Kiesel hat G. J. **Knox** *) Versuche über die Einfachheit des Stickstoffs angestellt. Derselbe wandte Kaliummamid an, erhitzt mit Eisenspänen in einem eisernen Gefässe. Von 90 Gran Kaliummamid und eben so viel Eisen, gibt er an, Kiesel erhalten zu haben, der, mit kohlensaurem Kali geglüht, 1,55 Gran Kieselsäure gegeben habe. Der Stickstoff besteht also aus Kiesel und Wasserstoff, entweder allein oder ausserdem noch mit Sauerstoff. Man kann wohl nicht ohne eine Art von Erstaunen Angaben dieser Art lesen. Aber alles Erstaunen verschwindet, wenn man Kenntniss von der Fortsetzung nimmt. Er bereitete Kieselkalium durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit Kalium, leitete trocknes Salzsäuregas darüber und bekam ein Gemenge von 1 Volum Stickgas und 4 Volumen Wasserstoffgas. Wer Kieselkalium so bereitet, kann damit auch jedes beliebige Gas hervorbringen.

Atomgewicht des Stickstoffs.

Marignac **) hat Versuche zur Bestimmung

---

*) Phil. Mag. XXIII, 135.

**) Bibliotheque univers. de Genève, XLVI, 363.

des Atomgewichts vom Stickstoff angestellt. Diese Versuche scheinen mit demselben gewissenhaften Streben nach genauen Resultaten ausgeführt worden zu sein, wie die im vorigen Jahresberichte, S. 56, angeführten. Zur Bestimmung dieses Atomgewichts hat er drei Reihen von Versuchen angestellt. Die erste hatte zum Zweck zu bestimmen, wie viel neutrales salpetersaures Silberoxyd von einem bestimmten Gewicht reinen Silbers erhalten wird. Um dabei genaue Resultate zu erhalten, wurde das Silber in einer Retorte mit Vorlage aufgelöst, die Lösung darin verdunstet und der Rückstand bis zum Schmelzen erhitzt. Es war nicht zu vermeiden, dass nicht ein wenig Silber mitfolgte, was durch Kochsalz niedergeschlagen und abgerechnet wurde, und welches bei verschiedenen Versuchen 0,01 bis 0,03 Grammen betrug. Marignac bemerkt, dass es schwierig sei, den letzten Ueberschuss an Säure wegzuschaffen, was aber gelang, wenn das Salz lange Zeit bei einem oder zwei Graden über seinem Schmelzpunkt erhalten wurde. 100 Theile Silber gaben ihm nach einer Mittelzahl von 5 Versuchen = 157,430 Th. salpetersauren Silberoxyds, das Maximum war = 157,447 und das Minimum = 157,401. Die zweite Reihe bestand in der Bestimmung, wie viel Chlorkalium zur Ausfällung eines bestimmten Gewichts salpetersauren Silberoxyds erforderlich ist. Beide Salze wurden zu gleichen Aequivalent-Gewichten in Wasser aufgelöst, und nachdem die Zersetzung geschehen war, wurde mit einer Probe-Auflösung von bekanntem Gehalt an dem einen oder anderen Salze versucht, wie viel davon zugesetzt werden musste,

um noch unausgefälltes Chlor oder Silber niederzuschlagen. Die Mittelzahl von 6 Versuchen gab auf 100 Theile Chlorkalium 227,986 Th. salpetersauren Silberoxyds. Das Maximum war 228,09 und das Minimum 227,91. Die dritte Reihe bestand aus ähnlichen Versuchen mit Salmiak. Als Mittelzahl von 7 Versuchen ergab sich, dass 100 Theile in Salpetersäure aufgelöstes Silber durch 49,522 Th. Salmiak gefällt wurden. Das Maximum war 49,545 und das Minimum 49,482. In dieser letzten Reihe wurde das Atomgewicht des Stickstoffs in dem Salmiak nach dem des Silbers berechnet. So wurde das Atomgewicht des Stickstoffs erhalten.

nach der ersten Reihe = 87,535 }
— — zweiten — = 87,685 } Mittelzahl = 87,625
— — dritten — = 87,655 }

Mittel-Aequivalent = 175,25. Bei allen diesen Berechnungen wurde das Atomgewicht des Silbers = 1349,01 angenommen, aus Gründen, die bei dem Atomgewicht des Chlors angeführt werden sollen.

Einfache Bereitung des Stickgases.

Marchand*) (in Féeamp) bereitet Stickgas durch Vermischung einer Lösung von unterchlorigsaurer Kalkerde mit kaustischem Ammoniak. Das Gas entwickelt sich mit Brausen, während eine Lösung von Chlorcalcium zurückbleibt.

Die Verbindung des Stickoxyds mit Schwefelsäure wurde schon vor einigen Jahren von H. Rose (Jahresb. 1841, II, S. 55) hervorgebracht, und nachher ist dasselbe mit noch anderen Säuren

---

*) Journ. de Ch. med. X, 15.

vereinigt worden. Reinsch*) hat einige Versuche mitgetheilt, die unsere Kenntnisse darüber noch mehr erweitern.

Stickoxyd mit Säuren.

Stickoxyd mit Phosphorsäure. Leitet man Stickoxyd über eine höchst concentrirte, syrupdicke Phosphorsäure, so wird es von dieser allmälig absorbirt, wodurch sich die Säure verdickt und schwach gelblich wird. Gesättigt erstarrt sie bei — 20° und wird fest, ohne Merkmahle von krystallinischer Textur. Der Kälte wieder entzogen schmilzt sie bald; wird sie aber zwischen + 7° und 8° sich selbst überlassen, so erfüllt sie sich in kurzer Zeit mit feinen prismatischen Krystallen, die bei einer darüber hinaus erhöh'ten Temperatur wieder schmelzen, sich aber unter + 8° aufs Neue wieder bilden. Versetzt man die gesättigte Säure mit sehr wenig Wasser und erwärmt man sie dann gelinde, so dass sich das Ganze mischt, so schiessen nach einigen Stunden noch grössere vierseitige Prismen an, die sich sehr lange Zeit erhalten. Beim Auflösen in Wasser so wie auch beim Erhitzen werden sie in Phosphorsäure und in Stickoxyd zersetzt.

Mit *Arseniksäure* wird auf ähnliche Weise eine Verbindung erhalten, die aber leicht einen Stich ins Blaue bekommt, in Folge der Bildung von salpetriger Säure, wenn nicht der Zutritt der Luft gehörig verhindert wird. Die gesättigte Säure erstarrt bei + 15° nach einigen Stunden zu einer butterartigen, bläulichen Masse, die beim Erwärmen schmilzt und den Stich ins Blaue verliert, worauf sie beim Erkalten wieder butterähn-

*) Journ. f. pr. Chem. XXVIII, 391.

lich fest wird. Sie löst sich langsam in Wasser, wodurch das Gas ausgetrieben wird, von dem aber etwas zurückgehalten wird, was sich leicht durch ein Eisenoxydulsalz entdecken lässt. Durch Erhitzung wird es völlig ausgetrieben.

Von *Chromsäure* in syrupdicker Form wird das Gas ebenfalls sehr begierig eingesogen. Sobald aber eine gewisse grössere Quantität hinzugekommen ist, fängt das Liquidum an grün zu werden, und zuletzt verwandelt es sich in dunkelgrünes salpetersaures Chromoxyd, welches viel Stickoxyd aufgelöst enthält.

Syrupdicke *Weinsäure* saugt das Gas ebenfalls ein, und wenn sie damit beinahe gesättigt worden ist, so krystallisirt leicht ein wenig freie Weinsäure heraus. Die Verbindung mit Stickoxyd bleibt flüssig, sie entwickelt Gas bei der Verdünnung, aber sie verträgt das Sieden, ohne alles Stickoxyd zu verlieren.

Essigsäure in ihrer höchsten Concentration saugt das Gas ein, wird blau und gibt blaue Krystalle, die wohl ihre Farbe von salpetriger Säure haben. Die reine Verbindung scheint gelb zu sein. Auch die Essigsäure behält beim Sieden einen guten Theil von dem Gas zurück. Wird die gesättigte Säure, nachdem sie eine Portion Sauerstoff aus der Luft absorbirt hat, destillirt, so geht ein rother Dampf über, der sich in der Vorlage condensirt und blau wird, der aber auch nicht bei — 15° krystallisirt. Reinsch hält ihn für eine Verbindung der salpetrigen Säure mit Essigsäure. Das in der Retorte Zurückbleibende ist flüssiges essigsaures Stickoxyd.

Reinsch [*]) stellte sich vor, dass auch ein salzsaures Stickoxyd existire. Derselbe trieb aus einer, auf der Innenseite feuchten Flasche die Luft mit Salzsäuregas aus, leitete dann gleichzeitig Stickoxydgas und Salzsäuregas hinein, und führte das, was sich nicht condensirte durch ein drittes Rohr in Wasser. Die Flasche füllte sich mit einem gelben Gas, von dem sich ein Theil zu einem gelbgrünen, öläbnlichen Körper condensirte, und das Wasser, welches das Ableitungsrohr umgab, wurde rothgelb, wie Königswasser. An dem Rohr, welches das Salzsäuregas zuführte, hatten sich 1 Zoll hoch farblose Krystallnadeln abgesetzt, die er für krystallisirtes salzsaures Stickoxyd hält. Was der ölähnliche Körper war, hat er nicht ausgemittelt; er war sehr flüchtig und schwärzte in Wasser getropft schwefelsaures Eisenoxydul. Nach der Beschreibung ist er dem Chlorstickstoff sehr ähnlich, um hiervon überzeugt zu sein, fehlte ein unglücklicher Zufall. Die Wiederholung dieses Versuchs kann gefährlich sein, aber der Gegenstand verdient wohl eine bessere Untersuchung. Mit Fluorwasserstoffsäure konnte keine Verbindung hervorgebracht werden.

Stickstoff und Sauerstoff in der Luft.

Das Gemenge von Stickgas und Sauerstoffgas in der Atmosphäre wird im Allgemeinen als unveränderlich betrachtet, und Versuche weisen aus, dass es in der freien Luft auch ohne einen grossen Fehler dafür angenommen werden kann. Inzwischen wenn die Ursache dieser gleichmässigen Mengung darin liegt, dass die Pflanzen alle das Sauerstoffgas wieder herstellen, welches in Koh-

*) Buchn. Rep. Z. R. XXXII, 168.

lensäure verwandelt wird, so ist es klar, dass diese Wiederherstellung nur an den Orten vor sich geht, wo Vegetation stattfindet, und dass ein Ueberschuss an Sauerstoff von hier aus verbreitet werden muss, theils durch Diffusion und theils durch die grossen Bewegungen der Luft, welche durch Winde bewegt wird; dass aber, wie schnell dies auch geschehen mag, immer eine Zeit erfordert wird, und dass also der Sauerstoffgehalt in der Luft innerhalb kleiner Grenzen einer beständigen Schwankung unterworfen sein muss. Zieht man die besseren eudiometrischen Versuche zu Rathe, so weisen sie in der That solche Schwankungen aus; aber da diese nur so gross sind, dass sie auch Beobachtungsfehler sein können, so hat man es für das Richtigste gehalten, sie dafür zu nehmen. Inzwischen verdient diese Frage gewiss bis zur Gewissheit erforscht zu werden.

Ficinus*) hat sie in Ueberlegung gezogen. Derselbe stellte zu Dresden eine Reihe von eudiometrischen Versuchen an vom Januar bis Ende April 1843, mit besonderer Berücksichtigung der jeden Tag herrschenden Winde. Dabei zeigte es sich, dass der Sauerstoffgas-Gehalt der Luft während der Zeit, wo die Ersetzung des Sauerstoffs bei dem Dresdener Klima nicht durch die Vegetation stattfinden konnte, bei westlichen oder südlichen Winden grösser, aber bei nördlichen oder östlichen Winden geringer war. Ficinus legt keinen besonderen Werth auf die bei seinen Analysen gefundenen Zahlen, sondern nur auf den Wechsel des Sauerstoffgehalts, bedingt

*) Journ. f. pract. Ch. XXX, 62.

durch die Winde. Auch scheinen mehrere seiner Sauerstoffgehalte bei südlichen und westlichen Winden gar zu gross zu sein, z. B. 24 bis 25,44 Volum-Procente. Die niedrigsten waren 20 Procent.

Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. 102, einer Variation in dem Sauerstoffgehalt der Luft zwischen Land und Meer, welche Levy in Kopenhagen und auf der Nordsee gefunden haben sollte. Derselbe hat jetzt seine Versuche ausführlich bekannt gemacht *). In der Luft über der Nordsee fand er den Sauerstoffgehalt im August 1841 nach einer Mittelzahl von 4 Versuchen = 22,6 Procent im Gewicht (= 20,44 Proc. im Vol.), während dagegen die Luft zu Helsingör im Februar 1842 = 23,037 Gewichtsprocente (= 20,83 Volum-Procente) enthielt. Im Juni 1842 fand er in der Luft der Nordsee 23,116 Proc. Sauerstoff, also noch mehr, wie in der Landluft zu Helsingör. Die Luft von verschiedenen Orten auf Guadeloupe enthielt 22,67 bis 23,14 Gewichtsprocente Sauerstoffgas. Levy glaubt, dass die Schwankungen dieser Versuche keine Beobachtungsfehler seien, sondern dass sie darlegten, dass der Sauerstoffgehalt der Luft Veränderungen unterworfen sei. Das verdient weiter erforscht zu werden.

Wird Ammoniak bei Oxydationen in feuchter Luft gebildet?

Man hat es als durch Versuche bewiesen angesehen, dass wenn ein Körper in feuchter Luft oxydirt wird, sich gleichzeitig auch Wasser zersetze, und dass sich dessen Wasserstoff in Statu nascenti mit dem Stickstoff der Luft zu Ammo-

*) Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 425.

niak vereinige. Ich führte im Jahresberichte 1829, S. 115, einen Versuch von Chevallier an, durch welchen er zeigte, dass sich ein geröthetes Lackmuspapier, wenn es in einer Flasche, die feuchte Eisenspäne enthält, aufgehangen wird, nach 12 Stunden blau färbt, in Folge des dabei neu gebildeten Ammoniaks. Dabei sollte auch Ammoniak von dem Eisenoxyd gebunden werden und auf diese Weise das Ammoniak entstanden sein, welches in Eisenoxyden von loserer Textur und in den eisenhaltigen Thonen des Mineralreichs enthalten ist.

Will *) hat diese Frage einer genaueren Untersuchung unterworfen. Derselbe liess Eisen in einer 4 bis 5 Liter grossen Flasche auf Kosten von Luft und Wasser oxydiren, indem die Luft darin täglich gegen neue, welche er über mit Schwefelsäure befeuchteten Asbest streichen liess, gewechselt wurde. Nach 14 Tagen wurde das gebildete Eisenoxyd untersucht und frei von Ammoniak gefunden.

Da dieser Versuch nicht mehr beweist, als dass das Eisenoxyd kein Ammoniak bindet, der Versuch von Chevallier aber, welchen ich oft wiederholt und dabei das von ihm angegebene Resultat erhalten habe, zu zeigen scheint, dass sich das Ammoniak in die Luft verbreitet, so wiederholte ich ihn noch ein Mal und stellte zwei auf der Innenseite feuchte Flaschen neben einander, die eine mit und die andere ohne Eisenspäne; in beide Flaschen wurde einerlei geröthetes Lackmuspapier so hineingehangen, dass die

*) Ann. de Ch. u. Pharm. XLV, 106.

Hälfte des Streifens in der Oeffnung der Flasche mit dem Stöpsel befestigt war. Nach 24 Stunden waren die Streifen in beiden Flaschen ungefähr gleich blau, während sie sich ausserhalb derselben mit ihrer ursprünglich rothen Farbe erhalten hatten. Es ist also klar, dass der von Chevallier angeführte Versuch nichts für eine Ammoniakbildung bei der Oxydation des Eisens beweist, sondern dass sie eine Folge der Zersetzung des stickstoffhaltigen Farbstoffs (des Azolitmins) ist, wenn er mit Feuchtigkeit durchträngt sich selbst überlassen wird. Diese Bildungsweise des Ammoniaks ist also noch unbewiesen. Aber es würde vielleicht übereilt sein, wenn man sie dadurch als völlig widerlegt betrachten wollte, indem die Wirkung, welche das Eisen nicht hervorzubringen vermag, durch den katalytischen Einfluss anderer Körper hervorgebracht werden könnte. Die Frage ist für die Entwickelung der vegetabilischen Natur von Wichtigkeit, um zuverlässig erforscht zu werden.

Neue Bildungsweise der Trithionsäure.

Baumann *) hat eine neue Methode entdeckt, um Trithionsäure in Verbindung mit Basen hervorzubringen, welche viel rascher und sicherer auszuführen ist, wie die von Langlois angegebene. Baumann digerirt ein dithionsaures (unterschwefelsaures) Salz mit Schwefel bei $+ 70^0$ (die Versuche sind mit dem Kali- und mit dem Kalksalze angestellt worden), und nachdem die Digestion einige Stunden lang fortgesetzt worden ist, ist das Salz gebildet. Mit dem Kalisalz tritt

*) Archiv der Pharmac. von Wackenroder und Bley. LXXIII, 286.

innerhalb einer Stunde die gelbe Färbung ein, welche nach Langlois's Methode erst nach dem dritten Tage stattfindet; nach einigen Stunden ist sie wieder verschwunden und das Salz fertig gebildet, um zum Krystallisiren verdunstet zu werden. Baumann analysirte das Kalksalz und fand die Zusammensetzung der Säure vollkommen mit S^5O^5 übereinstimmend, gleichwie Langlois angegeben hat.

Reinigung der Schwefelsäure.

Jacquelain *) hat als beste Methode zur Reinigung der Schwefelsäure angegeben, dass man sie erst destillire, dann die destillirte Säure mit Schwefel erhitze, um Salpetersäure und Stickoxyd darin zu zerstören, und, da er behauptet, dass sich die dadurch gebildete schweflige Säure nicht vollständig wegkochen lasse, feuchtes Chlor hineinleite, um die schweflige Säure in Schwefelsäure zu verwandeln, worauf man den Ueberschuss an Chlor durch Hitze wieder austreibt. Er glaubt, dass nur auf diese Weise eine Säure erhalten werde, die mit Sicherheit zur Entwickelung von Wasserstoffgas mit Zink angewendet werden könnte. Er verwirft Pelouze's weit leichtere und einfachere Methode, nach der man die Säure mit ein wenig schwefelsaurem Ammoniak erhitzt, indem stets ein kleiner Ueberschuss von dem Salz in der Säure zurückbleibe. Dies ist wahr, aber für alle die Zwecke, zu welchen Jacquelain die Säure nach seiner Methode reinigt, hat das schwefelsaure Ammoniak nicht den geringsten Einfluss.

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. VII, 189.

Farbloser Phosphor.

Wöhler *) gibt folgende Methode an, um einen trüben oder röthlichen Phosphor farblos und durchsichtig wie Glas zu erhalten. Man schmilzt den Phosphor in einem Gemenge von Schwefelsäure und einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali, und schüttelt den Phosphor damit in einer verschlossenen Flasche gut durch, so dass er sich darin vertheilt, worauf er wieder nieder sinkt und während des Erkaltens zusammenfliesst. Er bleibt nach dem Erkalten flüssig, aber er erstarrt sogleich, wenn man ihn berührt.

Lösung des Phosphors in Salpetersäure.

Reinsch **) hat das Verhalten des Phosphors zur Salpetersäure untersucht, und er zieht aus seinen Versuchen folgende Resultate:

1. In einem offenen Gefässe wird der Phosphor wenig von kalter Salpetersäure angegriffen, aber er überzieht sich mit Oxyd.

2. In einem Gefässe, worin der Luftwechsel verhindert wird, greift kalte Salpetersäure den Phosphor noch langsamer an. Es entwickelt sich Stickoxydgas und die Säure wird blau.

3. Siedende Salpetersäure wird bei Abhaltung der Luft völlig durch Phosphor zersetzt, indem sich Stickgas entwickelt.

4. Salpetersäure, die mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wassers verdünnt worden ist, wirkt auf den Phosphor sehr schwach, selbst im Sieden.

Phosphor mit Brom und mit Jod.

Cauvy ***) hat gefunden, dass, wenn man Phosphor und Brom oder Jod in gewissen Ver-

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV, 249.

**) Journ. für pract. Ch. XXVIII, 386.

***) Das. XXIX, 157.

hältnissen in warmem Phosphorchlorür auflöst, beim Erkalten eine Verbindung von Phosphor mit Brom oder mit Jod erhalten wird, die in Krystallen anschiesst.

Mit Brom erhielt er schöne rothe Nadeln von Superbromid, aber man vermisst eine Untersuchung, ob sie nicht, wie es gewöhnlich der Fall ist, wenn Bromide und Chloride zusammenkommen, eine Verbindung von beiden sind.

Bei der Anwendung von Jod bekam er mit vieler Leichtigkeit schöne lebhaft rothe Nadeln, welche 14,2 Proc. Phosphor und 85,8 Proc. Jod enthielten $= 2P + 3J$. Dies ist ein ungewöhnlicher Verbindungsgrad für den Phosphor, welcher $= PI^3 + 3PI$ sein kann. Die Verbindung schmilzt zwischen $+ 120^0$ und $+ 130^0$, und sie verändert sich in noch höherer Temperatur. Sie lässt sich in einer trocknen und wohl verschlossenen Flasche gut aufbewahren, aber in der Luft zersetzt sie sich allmälig auf Kosten der Feuchtigkeit, indem sich Jodwasserstoffsäure entwickelt und der Phosphor oxydirt wird. Mit Wasser liefert sie Jodwasserstoffsäure, phosphorige Säure und abgeschiedenen Phosphor. Der Phosphor lässt sich nach Cauvy's Versuchen nach allen Verhältnissen mit seinen Verbindungen mit Salzbildern zusammenschmelzen, gleichwie dies bekanntlich mit Tellur der Fall ist.

Der Phosphor mit Phosphorchlorür zusammengeschmolzen ist orangegelb, fest und ziemlich flüchtig. Mit dem Jodür gibt er einen rothen Körper, der sublimirt werden kann. Cauvy gibt an, dass wenn bei dem Zusammenschmelzen zu viel Jod hinzukomme, die höhere Jodverbin-

dung mit siedendem Wasser ausgewaschen werden kann, mit Zurücklassung eines ziegelrothen, pulverförmigen Körpers, der durch Wasser oder von der Luft nicht verändert wird, sich erst in einer Hitze sublimirt, bei welcher Glas schmilzt, sich bei starker Erhitzung in der Luft entzündet und mit Phosphorflamme verbrennt, und in welchem Salpetersäure den Phosphor rasch oxydirt, während das Jod abgeschieden wird. Er fand, dass er bei verschiedenen Versuchen hervorgebracht, ziemlich gleich 89,5 Proc. Phosphor enthielt, was zwar keinem bestimmten Verhältnisse entspricht, aber doch 2PI + 5P ziemlich nahe kommt. Dieser Körper lässt sich nach allen Verhältnissen mit Phosphor zusammenschmelzen, und der Phosphor hat ein solches Streben zu Jod, dass er, wenn man ihn in einer freies Jod enthaltenden Flüssigkeit oder in einer Flüssigkeit, worin Jod durch Salpetersäure frei gemacht wird, schmilzt, sich rothgelb färbt und Jod aufnimmt.

Chlor. Veränderung darin durch Sonnenlicht.

Draper *) hat bemerkt, dass Chlorgas, wenn man es dem unmittelbaren Sonnenlichte ausgesetzt lässt, eine permanente Veränderung erleidet, die im Dunkeln nicht wieder aufgehoben wird. Sie besteht darin, dass sich das Chlorgas in diesem Zustande ohne Mitwirkung von Licht oder Wärme sogleich, selbst im Dunkeln, mit Wasserstoffgas zu Salzsäuregas vereinigt. Draper sieht darin einen Zusammenhang mit dem, was er tithonische Strahlen nennt, die das Chlorgas verborgen hält, bis sie erfordert werden.

*) Phil. Mag. XXIII, 388.

Atomgewicht des Chlors.

Marignac*) hat seine, im vorigen Jahresberichte, S. 56, angeführten Versuche über die Atomgewichte des Chlors, Silbers und Kaliums einer neuen Prüfung unterworfen, und dadurch Veranlassung gefunden, kleine Veränderungen darin zu machen. **Pelouze** hatte ihm vorgeschlagen, Silber und Chlorkalium in dem Verhältnisse von gleichen Atomen beider Körper abzuwiegen, das Silber in Salpetersäure und das Chlorkalium in Wasser aufzulösen, die Lösungen mit einander zu vermischen, dann zu erforschen, ob sie sich einander vollkommen ausfällen, und im entgegengesetzten Falle eine verdünnte Lösung von bekanntem Gehalte an dem Salze, welches nach den Versuchen in zu kleiner Menge hinzugekommen sei, hinzuzufügen, indem dann durch Messung des verbrauchten Volums das Fehlende, welches gewöhnlich äusserst gering ist, bis auf einen weit kleineren Bruch bestimmt werden könne, als sich durch Wägung erreichen lässt.

Marignac hat diese Prüfung ausgeführt und gefunden, dass 100 Theile Silber nach einer Mittelzahl von 6 Versuchen durch 69,062 Th. Chlorkalium ausgefällt werden. Das Maximum war 69,067 und das Minimum 69,049.

100 Theile Chlorkalium wurden nach einer Mittelzahl von 5 Versuchen durch 192,348 Th. Silber ausgefällt. Das Maximum war 192,37 und das Minimum 192,33.

Darauf stellte er directe Versuche über die Zusammensetzung des Chlorsilbers an. Das Silber wurde in einem langhalsigen Kolben aufge-

*) Bibl. universelle de Genève, XLVI, 350.

löst, von dem die Dämpfe durch ein anderes Rohr in einen anderen Kolben mit Wasser eingeleitet wurden, um in diesem etwa mechanisch mitfolgendes Silber aufzufangen. Nach erfolgter Lösung wurde das in dem zweiten Kolben befindliche Wasser zu der Silberlösung gegossen, dieselbe dann mit Salzsäure niedergeschlagen, die geklärte saure Flüssigkeit von dem Niederschlage abgegossen und dieselbe drei bis vier Mal mit siedendem Wasser durch Abgiessen ausgewaschen, getrocknet und in dem vorher gewogenen Kolben geschmolzen. Nach einer Mittelzahl von 5 Versuchen geben 100 Theile Silber = 132,84 Th. geschmolzenen Chlorsilbers. Das Maximum war 132,844 und das Minimum 132,825.

Diese Versuche scheinen mit einer besonderen Genauigkeit ausgeführt worden zu sein; jeder derselben ist mit einer höchst rühmenswerthen Geduld 5 Mal und einige noch mehrere Male wiederholt worden; die Beobachtungsfehler, d. h. die Abweichungen zwischen den Resultaten der verschiedenen, auf einerlei Weise angestellten Versuche sind weit geringer, als dies gewöhnlich in ähnlichen Fällen stattfindet; wodurch diese Versuche grosses Vertrauen zu verdienen scheinen. Durch Berechnung dieser eben angeführten Versuche für die drei dabei angewandten Grundstoffe, entstehen in den in früheren Jahresberichten angeführten Atomgewichten kleine Veränderungen, die ich hier zur Vergleichung mit den neuen anführen will.

	früher	jetzt.
Chlor	442,198	443,20
Kalium	489,954	488,94
Silber	1350,630	1349,01.

Diese Atomgewichte sind auf den luftleeren Raum berechnet worden.

Marignac machte von Neuem auf die Annäherung zu geraden Multiplen vom Aequivalentgewicht des Wasserstoffs, sowohl bei diesen Atomgewichten, als auch bei dem bereits angeführten Atomgewicht des Stickstoffs und noch einiger anderer Körper aufmerksam. Was das Aequivalentgewicht des Chlors anbetrifft, so weicht es davon zu bedeutend ab, als dass es wahrscheinlich wäre, dass dies von Beobachtungsfehlern herrühren könnte; aber dagegen nähert es sich einem geraden Multiplum von dem Atomgewicht des Wasserstoffs, denn $6{,}25 \times 37 = 443{,}75$. In diesem Falle würde jedoch der Versuch, welchen Marignac mit so vieler Sorgfalt anstellte, um ein völlig richtiges Resultat für die Zusammensetzung des Chlorsilbers zu bekommen, doch keine hinreichende Quantität von Chlorsilber gegeben haben. Er hätte, wenn das Atomgewicht des Silbers zu 1350 angenommen wird, 132,87 geben müssen, während das Maximum nur 132,844 war, und ziehen wir dann in Betracht, dass die angeführte Zahl 443,75 das Aequivalentgewicht ist, und dass die Atomgewichte die relativen Gewichtsquantitäten sind, welche z. B. Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Chlorgas bei gleicher Temperatur und bei gleichem Druck unter gleichen Volumen haben, so fällt das Atomgewicht des Chlors zu 221,875 aus, eine Zahl, die mitten zwischen dem 19 und 20fachen Multiplum vom Atomgewicht des Wasserstoffs steht. Folglich zeigt es sich klar, dass die Atomgewichte des Chlors und des Wasserstoffs eben so wenig mit diesen geraden Multiplen überein-

stimmen, wie die Aequivalentgewichte derselben; d. h. wenn man sie zu gleichen Volumen vergleicht, entweder 1 mit 1, oder 2 mit 2, so wird das Gewicht des Chlors dennoch niemals ein gerades Multiplum von dem des Wasserstoffs; ein Verhalten, welches bei dieser Frage grosse Aufmerksamkeit verdient.

Durch Herabsetzung der Zahl, welche ein Submultiplum von allen Atomgewichten sein würde, sind wir auf einen viel verführerischen Punkt zur Hinführung der Versuchszahlen auf gewisse Zahlen gekommen, als früher. Soll diese Frage jemals mit Sicherheit entschieden werden, so muss ihre Erörterung so lange verschoben werden, bis alle Atomgewichte einer eben so genauen Revision unterworfen worden sind, wie Marignac für die in Rede stehenden drei ausgeführt hat. Erst dann hat man Grund zu einem sicheren Urtheil. Denn wenn, ungeachtet aller angewandten Genauigkeit ein oder mehrere Atomgewichte Zahlen haben, die zwischen gerade Multipla von dem Atomgewicht des Wasserstoffs fallen, so ist es klar, dass der hier zu Grunde liegende Satz kein allgemeines Naturgesetz ist, und dass alle, selbst sehr geringe Abänderungen der Versuchszahlen zu Multiplen-Zahlen vom Atomgewicht des Wasserstoffs nicht dadurch gerechtfertigt werden können. Es ist daher zu wünschen und zu hoffen, dass eine solche Revision der Atomgewichte von Chemikern vorgenommen werden möge, die mit Marignac's grosser Genauigkeit auch dessen Geduld vereinigen, nach verschiedenen Methoden hinreichend viele Male die Versuche zu wiederholen, und welche mit Gewissenhaftigkeit angeben,

welche sie erhalten, ohne theoretische Ausgleichung. Der grössere Theil der bis jetzt bestimmten Atomgewichte rührt von Versuchen her, die ich im Verlauf der Jahre 1809 und 1810 anstellte. Dass die Resultate dieser Versuche, zufolge des Zustandes, worin sich vor 34 bis 35 Jahren die gerade erst anfangende genauere Analyse befand, nicht mehr als anwendbare Approximationen zu richtigen Zahlen werden konnten, lässt sich jetzt, wo die analytischen Methoden so grosse Fortschritte gemacht haben, leicht einsehen, und ungeachtet ich die möglichst grösste Richtigkeit erstrebte, so sah ich dies doch damals schon selbst ein, und ich habe dies auch an mehreren Stellen in meinen Abhandlungen darüber ausgesprochen. Aber wenn die damals neugeborene Lehre von den bestimmten Proportionen die Entwickelung erhalten sollte, welche ihre Wichtigkeit in Anspruch nahm, so musste das schwierige Werk, die Bestimmung der Atomgewichte angegriffen werden, auch mit der Voraussicht, dass dies eine andere Zeit besser machen werde, und ich habe die Befriedigung gehabt, dass meine Approximationen aus jener Zeit den damit beabsichtigten Zweck erfüllt haben. Die Zeit ist nun da, wo diese Approximationen der Wahrheit noch näher gebracht werden müssen, da wir nicht das vielleicht Unmögliche fordern können, sie damit völlig übereinstimmend zu bekommen.

Oxydationsgrade des Chlors.

Millon *) hat eine vortreffliche Arbeit über die Oxydationsgrade des Chlors mitgetheilt, aus der ich schon im vorigen Jahresberichte, S. 68,

*) Ann. de Ch. et de Phys. VII, 298.

einen vorläufig bekannt gemachten Auszug, welcher die Entdeckung der chlorigen Säure betraf, anzeigte.

Chlorsaure chlorige Säure, $\ddot{\mathrm{Cl}} + \ddddot{\mathrm{Cl}}$, gewöhnlich *Chloroxyd* genannt und für $\bar{\mathrm{Cl}}$ gehalten, wird zur Vermeidung von Unglück in Folge von Explosionen am sichersten auf folgende Weise erhalten: Man kühlt concentrirte Schwefelsäure in einem Platintiegel mit einem Gemenge von Eis und Kochsalz ab, und vermischt sie, nachdem sie hinreichend kalt geworden ist, mit kleinen Portionen nach einander fein geriebenen chlorsauren Kali's, indem man dies mit einem Glasstabe hineinrührt, bis 15 höchstens 20 Procent vom Gewicht der Säure hineingekommen sind. Das Salz löst sich auf und macht die Säure dickflüssig. Eine grössere Quantität von der Säure gegen das Salz zersetzt gar zu viel von dem Producte in Chlor und in Sauerstoff, und eine grössere Portion von dem Salz veranlasst leicht eine Explosion. Die Säure wird dann in eine Glaskugel eingegossen, die nur bis zu $\frac{1}{4}$ davon angefüllt werden darf, und der Hals derselben wird mit einem eingeschliffenen Ableitungsrohr verbunden. Die Säure ist dunkel rothbraun und stösst beim Eingiessen helle Dämpfe aus, die einen unerträglichen durchdringenden Geruch haben. Beim Einsetzen des Ableitungsrohrs muss die geschmirgelte Oeffnung des Kolbens vollkommen rein sein, indem die Säure und kleine Stücke von ungelöstem Salz bei dem Einsetzen des Rohrs leicht explodiren können. Dann wird der Kolben in ein Wasserbad gesetzt, dessen Temperatur im

Anfange nicht höher als bis zu + 20° gesteigert werden darf, aber gegen das Ende kann sie bis zu + 30° oder höchstens bis zu + 40° erhöht werden. Das sich entwickelnde Gas kann, gleichwie Chlorgas, in mehreren auf einander folgenden trocknen Flaschen aufgefangen werden, aber man erhält es dennoch stets gemengt sowohl mit Chlorgas als auch mit Sauerstoffgas, weil ein Theil des Gases immer durch den katalytischen Einfluss der Säure in seine Bestandtheile zersetzt wird, der um so grösser ist, je grösser der Ueberschuss an Säure war. Man kann das Gas in Wasser auffangen, aber dann bleibt neben dem Chloroxyd freies Chlor darin aufgelöst. Am besten ist es, dasselbe durch Abkühlung zu einer Flüssigkeit zu condensiren, indem man das Gas in ein Rohr leitet, welches mit Kochsalz und Eis umgeben ist, so dass sich das Chloroxyd condensirt, während Chlorgas und Sauerstoffgas weggehen. Man umgibt das Rohr mit einer nicht dicht anschliessenden Hülle von Leinwand, damit man, wenn die Masse explodiren sollte, keine Nachtheile von den Glassplittern hat. Man muss auch nicht viel in einem jeden Rohr aufsammeln, wegen der Möglichkeit einer Explosion. Will man dann das Chloroxyd in aufgelöster Form haben, so löst man es in Wasser auf, welches ungefähr bis zu + 4° abgekühlt worden ist.

Die flüssige chlorsaure chlorige Säure ist nicht, wie man allgemein nach Faraday's Condensationsversuchen angegeben hat, gelb, sondern roth wie stark gefärbter Chlorschwefel. Ihr Siedepunkt ist + 20°, ihr Gas hat eine ziemlich tief grüngelbe Farbe und es wird zwischen + 60°

und + 63° mit Explosion in Chlorgas und in Sauerstoffgas zersetzt. Mit Wasser bedeckt hat sie einen höheren Siedepunkt und bedarf eine höhere Hitze um zu explodiren. Sie explodirt nicht, wenn man ein Paar Tropfen davon in eine kleine Glaskugel fallen lässt und diese dann mit Heftigkeit auf den Boden wirft; aber sie explodirt in Berührung mit gewissen organischen Stoffen, so wie auch mit festem Kalihydrat. Uebergiesst man sie mit Wasser von 0°, so vereinigt sie sich damit zu einem gelben festen Körper, den man nicht wieder schmelzen kann, ohne dass nicht viel Gas weggeht, welches jedoch dabei nicht zersetzt wird. Wasser von + 4° löst sein 20faches Volum von dem Gase auf.

Zur Vereinigung mit Kali bedarf sie einige Zeit. Vermischt man eine concentrirte Lösung von Kali mit einer gesättigten Lösung von der Doppelsäure, so wird Wärme frei, es entwickelt sich eine Portion Gas und es findet leicht eine Explosion statt. Am besten ist es, dass man eine gesättigte und abgekühlte Lösung von der Säure mit kleinen Portionen von der Kalilösung nach einander vermischt, bis die Flüssigkeit, welche sich anfänglich roth färbt, indem sich zweifach chlorigsaures Kali bildet, welches diese Farbe besitzt, gelb geworden ist. Wird sie nach ½ Stunde farblos, so ist ein Ueberschuss an Kali vorhanden, und man muss dann mehr Säure zusetzen. Die schwache gelbe Farbe weist einen Ueberschuss an Säure aus, und geht beim Verdunsten verloren. Das so erhaltene gesättigte Salz ergibt die Zusammensetzung der Säure. Aus der concentrirten Lösung schiesst chlorsaures Kali an, und

zerfliessliches chlorigsaures Kali bleibt in der Mutterlauge zurück, beide bilden sich zu gleichen Atomgewichten. Zur Analyse wandte er ein Bleisalz an, welches chlorigsaures Bleioxyd niederschlägt, dessen Quantität auf diese Weise den Gehalt an chloriger Säure ausweist.

Zweifach-chlorsaure chlorige Säure, $\dddot{\mathrm{Cl}}\,\ddot{\dddot{\mathrm{Cl}}}^{2}$, ist mit Chlor und mit Sauerstoff gemengt in dem gasförmigen Product enthalten, welches H. Davy durch Behandlung des chlorsauren Kali's mit verdünnter Salzsäure darzustellen lehrte, und welches derselbe *Euchlorin* nannte. Die von Davy, von Gay-Lussac und von Soubeiran damit angestellten Versuche führten sämmtlich zu irrigen Resultaten, indem ein Theil des Gases dabei zersetzt wurde und sich die Producte damit mengten. Millon condensirte es durch Abkühlung auf dieselbe Weise wie das vorhergehende, wobei dann Chlor und Sauerstoff gasförmig weggingen. Das condensirte Liquidum war in seinen Verhältnissen dem vorhergehenden ganz ähnlich, so dass es wohl für denselben Körper gehalten werden könnte. Aber wurde das condensirte Liquidum in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Kali zu einem Salz gesättigt, so wurden auf 1 Atomgewicht chlorigsaures Kali 2 Atome chlorsaures Kali erhalten, woraus also die Zusammensetzung klar hervorgeht. Dieses Verhalten ist ausserdem von grosser theoretischer Wichtigkeit. Das früher sogenannte Chloroxyd, gleichwie die entsprechenden Verbindungen von Stickstoff, Antimon u.s.w., worin 1 Aequivalent von dem Radical mit 4 Atomen Sauerstoff verbunden ist und die so einfach in die gewöhn-

liche Oxydationsreihe fallen, könnten allerdings mit einigem Grunde als ein besonderer Oxydationsgrad betrachtet werden, der durch die Vereinigungskraft, welche die Alkalien darauf ausüben, in chlorige Säure und in Chlorsäure getheilt wird; aber die letztere, welche in einem solchen Falle aus 3 Aequivalenten Chlor und 13 Atomen Sauerstoff bestehen würde, was ganz ausserhalb der Verhältnisse fiele, in welchen binäre Verbindungen zwischen einem Radical und Sauerstoff gebildet werden, zeigt gerade hierdurch, dass diese einen anderen Zusammensetzungsgrund haben, und sie bestätigt dadurch, dass auch die erstere auf analoge Weise zusammengesetzt ist.

Chlorige Säure, $\overset{\cdot\cdot\cdot}{Cl}$, wird aus der Chlorsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure, arseniger Säure, Weinsäure, u. s. w. gebildet, indem diese 2 Atome Sauerstoff daraus wegnehmen, so dass $\overset{\cdot\cdot\cdot}{Cl}$ übrig bleibt. Anstatt der Chlorsäure wendet man nach der im vorigen Jahresberichte angeführten Methode eine Auflösung von chlorsaurem Kali in Salpetersäure an. Am vortheilhaftesten ist die Anwendung der Weinsäure, indem sie mit besonderer Leichtigkeit das chlorigsaure Gas gibt, so dass sie vor den anderen Reductionsmitteln den Vorzug verdient, wenn man das Gas in Röhren condensirt, die bis zu — 18° oder nahe dieser Temperatur abgekühlt worden sind, wobei dann das Kohlensäuregas, welches zugleich entwickelt wird, gasförmig weggeht. Aber soll die chlorige Säure gasförmig in mehreren auf einander folgenden Flaschen aufgesammelt werden, so wendet man arsenige Säure als

Reductionsmittel an, weil dann das chlorigsaure Gas rein erhalten wird.

Millon bemerkt, dass Eisen und Zink aus einer Lösung von chlorsaurem Kali in Salpetersäure chlorigsaures Gas entwickeln, wenn die Temperatur nicht + 24° übersteigt. Zinn entwickelt dasselbe bei + 40° bis 45°; aber in allen diesen Fällen geschieht die Oxydation des Metalls durch den Zusatz von chlorsaurem Kali viel langsamer, und eine Salpetersäure, welche Quecksilber rasch auflöst, hört ganz auf dasselbe anzugreifen, wenn chlorsaures Kali darin aufgelöst worden ist. Ihre Einwirkung auf Antimon hört dadurch fast ganz auf. Mit Silber, Kupfer, Wismuth und Blei verhält es sich auf ähnliche Weise. Eine Menge organischer Stoffe, z. B. Zucker, Stärke, Albumin, Fibrin, Fett und fette Säuren, Holz, flüchtige Oele, Harze, Citronensäure, Weinsäure, u. s. w. bringen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali chlorige Säure hervor. Dagegen gibt Oxalsäure nur chlorsaure chlorige Säure. Essigsäure bewirkt nicht eher eine Veränderung, als bis die Temperatur erhöht wird, wo sich dann Kohlensäuregas und Chlorgas entwickeln. Alkohol wird entzündet und mit einer Art Explosion umhergeworfen. Die Salpetersäure, welche zu allen diesen Versuchen angewandt werden soll, muss frei von Salzsäure und von Schwefelsäure sein, indem durch deren Gegenwart leicht eine Explosion veranlasst wird.

Zweifach-überchlorsaure chlorige Säure, $\ddot{\mathrm{Cl}}\,\ddot{\mathrm{Cl}}^{2}$. Setzt man trocknes chlorigsaures Gas in einer verschlossenen Flasche dem Sonnenlichte aus, aber

so dass es dadurch nicht zu stark erhitzt wird, so zersetzt es sich in der Art, dass sich Ueberchlorsäure in deutlichen Krystallen auf der Innenseite des Glases absetzt, und Chlorgas und ein wenig Sauerstoffgas in der Flasche frei werden. Wird aber die Flasche in eine Glasglocke gesetzt, die mit Wasser gefüllt ist, dessen Temperatur unter + 20° erhalten wird, und lässt man dann das Sonnenlicht, besonders das der Morgensonne, frei darauf fallen, so condensirt sich das Gas zu einem rothbraunen Liquidum, welches an den Seiten des Glases herabfliesst. Dieses ist zweifach überchlorsaure chlorige Säure. Dieselbe erstarrt nicht durch Abkühlung und sie explodirt nicht beim Erhitzen, aber sie wird hierdurch zersetzt. In feuchter Luft raucht sie so stark, dass einige Tropfen davon ein grösseres Zimmer mit einem wolkenähnlichen Dampf anfüllen. Sie hat keinen langen Bestand, und sie verwandelt sich auch im Dunkeln in Ueberchlorsäure, indem die chlorige Säure darin zersetzt wird. Sättigt man sie sogleich mit Kali, so bilden sich 2 Atomgewichte überchlorsaures Kali und 1 Atomgewicht chlorigsaures Kali, welches letztere mit Alkohol aus dem ersteren ausgezogen werden kann.

Königswasser.

Man hegt die Ansicht, dass in dem sogenannten Königswasser durch die wechselseitige Zersetzung der Salpetersäure und Salzsäure gleichzeitig Chlorgas und Stickoxydgas entwickelt würden, so dass das Chlor darin ganz so, wie in einem Gemenge von Salzsäure und Selensäure, als Lösungsmittel wirke. Baudrimont *) hat jedoch

*) L'Institut, Nro 157, p. 399.

zu zeigen gesucht, dass bei der wechselseitigen Zersetzung eine chemische Verbindung von Chlor mit einem niedrigen Oxydationsgrade des Stickstoffs gebildet werde, welche aus 1 Atom salpetriger Säure und 2 Aequivalenten Chlor besteht, und welche er *Acide chlorazotique* nennt. Er betrachtet sie als eine Salpetersäure, worin, nach den metaleptischen Ansichten der französischen Schule, 2 Atome Sauerstoff durch 2 Aequivalente Chlor ersetzt sind. Vermischt man 2 Theile starker Salpetersäure mit 3 Th. Salzsäure von gewöhnlicher Stärke, und erhält man das Gemenge bei $+86^{0}$, so entwickelt sich daraus ein Gas, welches im Anfange ein wenig Salzsäuregas mitführt, und welches erst späterhin rein erhalten wird. Dasselbe wurde durch ein Uförmiges, mit Eis umgebenes Rohr geleitet, um in diesem Wasser und die Salzsäure zu condensiren, und darauf, gleichwie Chlorgas, in mehreren auf einander folgenden trocknen Flaschen aufgefangen.

Dieses Gas ist roth und röthet nicht ein ausgetrocknetes Lackmuspapier, aber es bleicht dasselbe, wenn man es einige Stunden lang darin liegen lässt. Feuchtes Lackmuspapier wird dadurch geröthet. Bei 0^{0} lösen 100 Theile Wasser 39,28 Th. oder die 121fache Volummenge davon auf. Diese Lösung ist hellroth, hat 1,1611 specif. Gewicht, und verhält sich zu Gold, Platin und anderen Metallen wie Königswasser.

Wird das Gas in ein Rohr geleitet, welches mit einem starke Kälte erzeugenden Gemenge umgeben ist, so condensirt es sich zu einem dunkelrothen Liquidum, dessen Farbe aber weniger

tief ist, wie die der unterchlorigen Säure. Es hat 1,3677 specif. Gewicht, und siedet bei $+7^0,2$. Das specif. Gewicht des Gases ist $= 2,49$. Es besteht in 100 Theilen aus 16,6 Stickstoff, 22,4 Sauerstoff und 65,0 Chlor $= \ddot{N}Cl^2$. Diese Zusammensetzungsart ist sehr ungewöhnlich und hat keine andere entsprechende, als die Verbindung des Chlors mit Wasser, wofern sie nicht als $\dot{N} + 2\dot{Cl}$ angesehen werden kann, d. h. als zweifach unterchlorigsaures Stickoxydul oder vielmehr als $3\ddot{N} + 2NCl^5$.

Salzsäure.

Bineau *) hat das Verhalten der Wasserstoffsäuren der Salzbilder zu Wasser untersucht. Bekanntlich gibt concentrirte Salzsäure im Sieden eine Menge von Salzsäuregas aus, bis sie zuletzt auf einem Punkt kommt, bei welchem sie überdestillirt, ohne dass sich darin das Verhältniss zwischen Säure und Wasser verändert. Binau fand, dass sie dann bei $+15^0$ ein specif. Gewicht von 1,101 hat, und dass sie aus 20,17 Proc. Salzsäure und 79,82 Proc. Wasser besteht $= HCl + 16\dot{H}$. Ihr Siedepunkt in einem offenen Platintiegel ist $+107^0,5$ bei $0''',75$ Barometer-Höhe. In einer Retorte mit Platin siedet sie bei $+110^0$ und ohne Platin bei $+112^0$. Ihr Gas wiegt 0,695 und besteht aus 1 Vol. Salzsäuregas und 8 Vol. Wassergas, ohne alle Condensation.

Lässt man eine stärkere Säure freiwillig an der Luft verdunsten, so geht allmälig Salzsäuregas weg, bis sie 1,128 specif. Gewicht bei $+14^0$ hat, und sie besteht dann aus 25,2 Proc. Salz-

*) Ann. de Ch. et de Phys. VII, 257.

säure und 74,8 Proc. Wasser = $HCl + 12\dot{H}$. Dieselbe siedet bei + 106° mit Verlust an Salzsäuregas.

Atomgewicht des Broms.

Das Atomgewicht des Broms ist von Mehreren bestimmt worden. Die Schwierigkeit dabei liegt darin, das Brom frei von Chlor zu erhalten, die um so viel grösser ist, als es keine recht entscheidende Prüfungsweise gibt, die absolute Abwesenheit des Chlors darin zu erkennen. Balard fand das Aequivalentgewicht des Broms durch Fällung von salpetersaurem Silberoxyd mit Bromkalium = 942,9. Liebig erhielt es durch einen ähnlichen Versuch = 941. Ich nahm 1828 einen Versuch zur Bestimmung dieses Aequivalent-Gewichts nach einem anderen Plan vor. Das Brom wurde wiederholt mit neuen Quantitäten von Wasser gewaschen, um daraus das leichter lösliche Chlorbrom auszuziehen, darauf in kaustischem Ammoniak aufgelöst, die Lösung zur Bildung von neutralem Bromammonium verdunstet und dieses mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt, indem das sich zuerst Niederschlagende abfiltrirt wurde, um auf diese Weise einen Rest von Chlor, der darin zurückgeblieben sein konnte, wegzunehmen. Darauf wurde eine gewogene Quantität von dem geschmolzenen Bromsilber unter Beachtung der erforderlichen Vorsichtsregeln in Chlorsilber umgewandelt, indem ich es in einem Strom von trocknem Chlorgas erhitzte, woraus das Aequivalent-Gewicht des Broms zu 978,306 berechnet wurde.

Marignac *) hat nachher Versuche in dieser

*) Bibl. Univ. de Genève, XLVI, 357.

Beziehung angestellt und dabei ein hiervon sehr abweichendes, aber wahrscheinlich richtigeres Resultat erhalten, indem er völlig chlorfreie Bromverbindungen angewandt hat. Derselbe bereitete aus chlorhaltigem Brom durch Behandlung mit Kali bromsaures Kali, welches wiederholt umkrystallisirt wurde, wobei sich bei der ersten und zweiten Krystallisation Spuren sowohl von chlorsaurem als auch von jodsaurem Kali zeigten. Das Salz der dritten, vierten und fünften Krystallisation war völlig rein und gab bei den damit angestellten Versuchen stets einerlei Resultat.

Dieses Salz wurde durch Glühen in Bromkalium verwandelt. Dann wurden drei Versuchsreihen ausgeführt.

1. Auflösen eines bestimmten Gewichts Silber in Salpetersäure, Ausfällen der Lösung mit Bromkalium, Trocknen des erhaltenen Bromsilbers bei $+ 200^0$ oder darüber, und Wägen des geschmolzenen Bromsilbers. 100 Theile Silber gaben bei 3 Versuchen 174,072, 174,055 und 174,066 Bromsilber. Mittelzahl $=$ 174,065. Aequivalentgewicht des Broms in der Luft $=$ 999,147 und im luftleeren Raume $=$ 999,3.

2. Wurde die Quantität von Bromsilber bestimmt, welche zur Ausfällung von 100 Theilen aufgelösten Silbers erforderlich war. Die Mittelzahl von 7 Versuchen war $=$ 110,306. Das Maximum $=$ 110,34 und das Minimum $=$ 110,28. Aequivalentgewicht des Broms im luftleeren Raume $=$ 999,60.

3. Wurde bromsaures Kali geglüht und die Quantität des davon zurückbleibenden Bromkaliums bestimmt. Nach einer Mittelzahl von 4 Ver-

suchen würden von 100 Th. bromsauren Kali's = 71,277 Th. Bromkalium erhalten. Maximum = 71,35 und Minimum 71,26. Aequivalentgewicht des Broms = 999,98, was seiner Ansicht nach gerade zu 1000 angenommen werden kann, anstatt der Mittelzahl, welche für den luftleeren Raum berechnet = 999,627 ist.

Bromwasserstoffsäure.

Die Bromwasserstoffsäure verhält sich nach Bineau (am angef. O.) ganz so wie Salzsäure, aber sie enthält andere Quantitäten Wasser. Die Bromwasserstoffsäure, welche unverändert überdestillirt, wird aus einer schwächeren Säure durch Abdestillirung von Wasser, und aus einer stärkeren durch das Weggehen des Gases der Säure erhalten. Sie enthält 46,83 Procent Säure und 53,17 Proc. Wasser = $10\dot{H}$. Bei $+20^0$ hat sie 1,486 specif. Gewicht, und bei 0'',75 Druck ist ihr Siedepunkt = $+126^0$. Ihr Gas hat 0,975 specif. Gewicht, und es besteht aus 1 Vol. Säure und 10 Vol. Wasser, ohne Condensation.

Lässt man sie in einem Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure und Kalihydrat stehen, so verliert sie Wasser, bis sie aus 49,46 Proc. Säure und 50,54 Proc. Wasser besteht = $HBr + 9\dot{H}$.

Die Bromwasserstoffsäure löst so viel Brom auf, dass die Lösung eben so dunkel gefärbt wird, wie das Brom selbst ist. Der grösste Theil von dem aufgenommenen Brom ist jedoch nur als in einer blossen Auflösung darin enthalten, so dass er durch Wasser wieder ausgefällt wird, aber wenn dann Wasser nichts mehr daraus niederschlägt, so hat man eine gelbe Säure, in wel-

cher die Bromwasserstoffsäure mit noch 3 Aequivalenten Brom verbunden ist zu $= HBr^4$.

Aequivalentgewicht des Jods.

Marignac *) hat auch das Aequivalentgewicht des Jods nach den bei seinen Versuchen über das Chlor und Jod angeführten Principien untersucht, und gefunden, dass 100 Theile aufgelöstes Silber nach einer Mittelzahl von 5 Versuchen durch 153,74 Th. Jodkalium ausgefällt werden. Maximum = 153,79. Minimum = 153,65. Aequivalentgewicht im luftleeren Raume = 1585,61.

100 Theile Silber gaben nach einer Mittelzahl von 3 Versuchen 217,511 Th. Jodsilber. Maximum = 217,54. Minimum = 217,50. Aequivalentgewicht im luftleeren Raume = 1585,54. Das vorher angenommene ist = 1579,5.

Millon **) bestimmte zu einer genaueren Erforschung des Atomgewichts vom Jod, wie viel Sauerstoff aus jodsaurem Kali und aus jodsaurem Silberoxyd erhalten wird.

100 Theile von dem Kalisalze gaben 22,46, 22,47 und 22,49 Th. Sauerstoffgas, Mittelzahl = 22,173. Das hiernach mit dem alten Atomgewicht des Kalium berechnete Aequivalentgewicht ist 1579,95 und mit dem neuesten von Marignac bestimmten = 1580,93.

100 Theile des lange Zeit bei + 200° getrockneten jodsauren Silberoxyds gaben 17,03, 17,05 und 17,06 Theile Sauerstoff. Mittelzahl = 17,0467. Darnach berechnet mit dem alten Atomgewicht des Silbers ist das Aequivalentgewicht des Jods = 1568,133 und mit dem neuen = 1570,73.

*) Bibl. Univ. de Genève, XLVI, 367.
**) Ann. de Ch. et de Phys. IX, 407.

Reinigung des Jods.

Millon *) hat ferner eine Arbeit über die Jodsäure mitgetheilt. Ist das Jod auch so rein, dass es sich in Alkohol ohne Rückstand auflöst und dass es sich vollständig sublimirt, so enthält es dennoch häufig Eisenjodid, welches sich nicht dadurch entdecken läst. Wird aber das Jod eine Weile mit Salzsäure oder Salpetersäure gekocht, so löst sich darin das Jodid, wiewohl nicht vollständig auf, so dass auf diese Weise der Gehalt an Eisen entdeckt werden kann. Um völlig reines Jod darzustellen, löst man Jodkalium in Wasser auf, leitet Chlorgas in die Lösung, bis sich das Jod wieder aufgelöst hat, und mischt diese Flüssigkeit mit wenigstens 3 Mal so viel Jodkalium, als vorher angewandt worden war. Dadurch schlägt sich Jod nieder, welches gut ausgewaschen und getrocknet wird.

Ein so gereinigtes Jod wurde zu den folgenden Versuchen angewandt.

Jodsäure.

Millon prüfte die meisten Vorschriften zur Bereitung der Jodsäure und fand die folgende als die beste: In einen hinreichend grossen Glaskolben schüttet man 80 Grammen Jod, 75 Gram. chlorsaures Kali, 1 Grm. Salpetersäure und 400 Grm. Wasser, erhitzt das Gemenge bis zum Sieden und nimmt es, wenn sich daraus reichlich Chlor zu entwickeln anfängt, wieder vom Feuer. Das Jod braucht nur einige Minuten, um sich auf diese Weise in Säure zu oxydiren. Zu der warmen Auflösung setzt man dann eine Lösung von 90 Grammen salpetersauren Baryts oder einer entsprechenden Menge von Chlorbarium. Man er-

*) Ann. de Ch. et de Phys. IX, 400.

hält dadurch einen reichlichen Niederschlag von jodsaurem Baryt, den man zwei oder drei Mal durch Decantation auswäscht, dann eine halbe Stunde lang mit 40 Grammen Schwefelsäure und 150 Grammen Wasser kocht, die Flüssigkeit filtrirt und verdunstet, worauf die Säure beim Erkalten auskrystallisirt. Sie ist aber noch von anhängender Schwefelsäure verunreinigt. Man löst sie daher wieder in siedendem Wasser auf und kocht die Lösung mit ein wenig jodsaurem Baryt, der nach der eben vorgeschriebenen Methode bereitet immer eine Spur von salpetersaurem Baryt oder von Chlorbarium enthält, deren Säuren dabei frei werden. Wenn dann alle Schwefelsäure entfernt worden ist, so wird die Säure filtrirt, zur Trockne verdunstet, zu Pulver gerieben und einige Stunden lang bis zu einer Temperatur erhitzt, in welcher sie nicht zersetzt wird, oder so lange noch weisse saure Dämpfe davon entwickelt werden. Wird die Säure dann aufgelöst und krystallisirt, so giebt sie nur unregelmässige Krystallkrusten, anstatt der grossen und regelmässigen Krystalle, welche in einer von Schwefelsäure sauren Lauge anschiessen. Verdunstet man die Säure bis zur Syrupdicke und lässt man sie dann zwischen + 10° und + 35° erkalten, so fällt sie in Gestalt eines weissen, glänzenden Pulvers nieder, welches sehr schwer ist. So wohl dieses Pulver als auch die regelmässigeren Krystalle dieser Säure enthalten 1 Atom Wasser, welches daraus in einer Temperatur ausgetrieben werden kann, durch welche die Säure noch nicht zersetzt wird, und welches 5,13 Proc. beträgt = $\dot{\dot{H}}\ddot{I}$.] Die Säure bleibt dann wasserfrei.

zurück. Im Jahresberichte 1841, S. 65, wurden Versuche von Rammelsberg angeführt, nach denen die krystallisirte Säure wasserfrei sein sollte, die aber wahrscheinlich zu einem fehlerhaften Schluss geführt haben. Bei + 130° oder nach längerer Zeit in warmer und trockner Sommerluft verliert sie $\frac{2}{3}$ von ihrem Wasser und lässt $\dot{H}\ddot{I}^3$ zurück, und erst bei + 170° geht das letzte Drittheil weg, mit Zurücklassung von wasserfreier Säure.

Löst man die wasserfreie oder die krystallisirte Säure in Alkohol auf, der nicht wasserfrei ist, tropft allmälig und mit der Vorsicht ein wenig Schwefelsäure in die Lösung, dass sich das Gemenge nicht zu stark erhitzt, und lässt man dann das Gemenge sieden, so setzen sich daraus weisse glänzende Krystallschuppen ab, die $\dot{H}\ddot{I}^3$ sind. Dieselbe Verbindung wird auch aus wasserfreiem Alkohol mit $\ddot{I}$ erhalten, ohne dass etwas von der Jodsäure aufgelöst wird.

Grosonrdy *) vermischt zur Bereitung der Jodsäure eine Lösung von Chlorbarium mit aufgeschlämmten Jod und leitet Chlor hinein, bis alles Jod in jodsaurem Baryt verwandelt worden ist, welcher nachher durch Schwefelsäure zersetzt wird.

Lassaigne **) digerirt eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Jod im kleinen Ueberschuss, wodurch sich freie Salpetersäure, Jodsilber und Jodsäure bilden. Das Jodsilber wird dann abfiltrirt, die saure Lösung bis zur Trockne

*) Journ. de Ch. Médic. IX, 373.

**) Das. p. 508.

verdunstet, die Salpetersäure daraus in einer angemessenen Temperatur ausgetrieben, worauf die Säure wasserfrei zurückbleibt. Aber das Jod mit einem Körper zu oxydiren, der so wenig Sauerstoff enthält, wie das Silberoxyd, kann niemals als eine vortheilhafte Operations-Methode angesehen werden.

Herberger*) hat eine Vergleichung zwischen allen zur Bereitung der Jodsäure angegebenen Methoden in Rücksicht auf ihre praktische Anwendbarkeit angestellt, und bleibt bei der stehen, nach welcher man jodsauren Baryt durch Schwefelsäure zersetzt, die er von allen für die vortheilhafteste hält.

Jodwasserstoffsäure.

Im Zusammenhange mit den vorhin angeführten Versuchen über die Wasserstoffsäuren von *Chlor* und von Brom hat Bineau**) auch eine ähnliche Untersuchung mit der Jodwasserstoffsäure ausgeführt. Die flüssige Jodwasserstoffsäure, welche unverändert überdestillirt, enthält 56,26 Proc. Säure und 43,74 Proc. Wasser $= HI + 11\bar{H}$. Ihr specif. Gewicht ist $= 1{,}70$ bei $+ 15^0$ und ihr Siedepunkt $= + 128^0$. Sie erhält denselben Concentrationsgrad auch im Exsiccator, wenn dieser mit einem sauerstofffreien Gas angefüllt ist, welches keine Oxydation des Wasserstoffs veranlasst.

Die Jodwasserstoffsäure löst Jod auf und bildet damit eine Verbindung von HI^5 die in ihrem concentrirten Zustande mit 9 Atomen Wasser verbunden ist, oder welche aus 17,83 Jodwasserstoffsäure, 70,81 Jod und 11,36 Wasser besteht. Sie

---

*) Jahrb. für pract. Pharmac. von Herberger und Winckler, VI, 93.

**) Ann. de Ch. et de Phys. VII, 266.

ist tief rothbraun, raucht schwach in der Luft, hat 3,004 specif. Gewicht bei + 13°, siedet bei + 142° und wird mit Zurücklassung von Jod zersetzt. Beim Verdunsten mit Wasser schlagen sich $\frac{7}{8}$ von dem Jod daraus nieder, mit Zurücklassung der früher bekannten braunen Verbindung von HI^5.

Fluorwasserstoffsäure.

Bineau fand, dass eine mit Wasser verdünnte Fluorwasserstoffsäure durch Destillation concentrirter wird, bis sie aus 35,37 Proc. Fluorwasserstoffsäure und 64,63 Proc. Wasser besteht $= HF + 4\dot{H}$. Ihr specif. Gewicht ist = 1,15 oder nahe dieser Zahl, und grösser wie das der wasserfreien Säure. Ihr Siedepunkt = + 120°.

Verbrennung der Kohle. Hohöfengase.

Scheerer und Langberg*) haben die Zusammensetzung der Hohofengase in den norwegischen Hohöfen, besonders auf dem Eisenwerke zu Bärum, $1\frac{1}{4}$ norwegische Meilen von Christiania, untersucht, und die Verschiedenheit in der Zusammensetzung in verschiedenen Tiefen der Hohöfen bestimmt. Die Resultate ihrer zahlreichen und, wie es scheinen will, mit grosser Genauigkeit ausgeführten Versuche sind in der folgenden tabellarischen Uebersicht zusammengefasst:

Bestandtheile in Procenten	Anzahl der Fusse über der Form					
	23	20,5	18	15,5	13	10
Stickgas	64,43	62,65	63,20	64,28	66,12	64,97
Kohlensäuregas	22,20	18,21	12,45	4,27	8,50	5,69
Kohlenoxydgas	8,04	15,33	18,57	29,17	20,28	26,38
Kohlenwasserstoffgas, CH^2	3,87	1,28	1,27	1,23	1,18	0,00
Wasserstoffgas	1,46	2,53	4,51	1,05	3,92	2,96
Brennbares Gas darin	13,37	19,14	24,35	31,46	25,38	29,34
Angewandtes Sauerstoffgas	12,48	11,50	14,09	17,58	14,47	14,68

*) Pogg. Ann. LX, 489.

Wirkung von warmer Luft in Hohöfen.

Scheerer *) hat unsere Begriffe von der Wirkungsweise der warmen Gebläseluft in den Hohöfen genauer zu bestimmen gesucht. Durch Berechnungen, welche sich auf seine eignen und auf Versuche Anderer gründen, ist er zu dem Resultat gekommen, dass die höchste Temperatur, welche durch Verbrennung von Kohle in atmosphärischer Luft hervorgebracht werden kann, = 2571° ist, eine Temperatur, bei der auch Platin schmilzt. Diese Temperatur fällt in den Mittelpunkt des Raums, wo das Gebläse wirkt, und sie nimmt von da nach aussen so ab, dass ein Schmelzraum gebildet wird, in welchem der Mittelpunkt + 2571° und der Umkreis + 1550° hat. Bei der Anwendung von warmer Luft steigt nicht die Temperatur des Mittelpunkts, aber der zu + 2571° erhitzte Theil bekommt eine grössere Ausdehnung. Die Grenze, wo vorher mit kalter Luft die Temperatur + 1550° war, bekommt eine um so viele Grade höhere Temperatur, wie die eingeblasene Luft über der gewöhnlichen Temperatur hatte, so dass sie, wenn die Temperatur der eingeblasenen Luft = + 280° ist, auf + 1830 steigt, und wenn sie + 300° war, die letztere 1850° wird. Die Grenze der Schmelzhitze + 1550° fällt also viel weiter von dem Mittelpunkte weg, und die Wirkung von warmer Luft reducirt sich auf die Erweiterung der Area des Schmelzraums, welche, wenn die eingeblasene Luft + 300° hat, doppelt so gross wird, als wenn diese nur eine Temperatur von 0° hat.

Borstickstoff.

Ich erwähnte im vorigen Jahresberichte. S. 98,

*) Poggend. Ann. LIX, p. 508.

einiger von **Balmain** entdeckter Verbindungen, welche Borstickstoff zu enthalten schienen. Derselbe hat jetzt diesen Borstickstoff in isolirter Gestalt entdeckt *). Er kann nach mehreren Methoden dargestellt werden. 1) Man vermischt 7 Theile wasserfreier Borsäure und 9 Th. Mellan sehr genau in Pulverform, und erhitzt das Gemenge in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel bis zum strengen Glühen. Sobald dann der Tiegel so weit erkaltet ist, dass er sich handhaben lässt, wird die in dem Tiegel befindliche, leicht zusammenhängende, weisse Pulvermasse herausgenommen und sogleich in eine trockne Flasche geschüttet und diese mit einem wohl schliessenden Stöpsel versehen. 2) Man vermischt 7 Theile wasserfreier Borsäure, 58 Th. Quecksilbercyanid und 5 Th. Schwefel, und behandelt das Gemenge auf ähnliche Weise. 3) Man vermischt den gelben Niederschlag, welchen Chlor in einer Lösung von Rhodankalium hervorbringt, mit wasserfreier Borsäure, und verfährt mit dem Gemenge in derselben Art. **Balmain** schlägt für den neuen Körper den Namen *Aethogen* (von *Αἴθων*, leuchtend) vor und nennt die Verbindungen desselben *Aethonide*. Dies geschah, um die Aehnlichkeit mit Cyanogen zu behalten. Zur Uebereinstimmung mit Cyan würde er Aethan genannt werden können, wenn nicht Borstickstoff für jetzt ein sowohl wissenschaftlich richtiger als auch in unserer Nomenklatur leicht anwendbarer Name wäre.

Der Borstickstoff besitzt folgende Eigenschaften: Er ist ein weisses Pulver, so leicht wie

---

*) Phil. Mag. XXII, 467. XXMI, 71.

Magnesia alba, und feuerbeständig, wenn er nicht von der Luft berührt wird, aber er lässt sich vor der Löthrohrflamme entzünden, und er brennt dann mit grüner Flamme, aber ohne zu phosphoresciren. In feuchter Luft condensirt er rasch Wasser und er riecht dann nach Ammoniak, wenn man ihn erhitzt. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur wird er nicht von trocknem Chlorgas angegriffen. Er ist unlöslich in Wasser, aber dies wird dadurch schwach ammoniakalisch. Durch Kochen mit Kalihydrat entwickelt sich daraus Ammoniak, während sich Borsäure auflöst. Von Salpetersäure und von Schwefelsäure wird er unter Gasentwickelung in Borsäure verwandelt. Mit chlorsaurem und mit salpetersaurem Kali verpufft er beim Erhitzen. Erhitzt man ihn in einem verschlossenen Gefässe mit Kalium oder mit Zink, so vereinigt er sich damit zu Borstickstoffmetallen. Das Atomverhältniss zwischen den Bestandtheilen ist noch nicht durch eine besondere Analyse erforscht worden. Aber wenn die Beobachtnng, dass er sich durch Kalihydrat in Borsäure und in Ammoniak verändert, völlig richtig ist, so dass sich nichts anderes dabei bildet, so muss er aus BN bestehen.

Ozon. In Betreff des hypothetischen Körpers Ozon, welcher die Ursache des characteristischen und starken Geruchs sein soll, der durch den elektrischen Strom sowohl in gewissen Flüssigkeiten als auch in der Atmosphäre hervorgebracht wird, sind einige Abhandlungen mitgetheilt worden. De la Rive *) hat zu zeigen gesucht, dass dieser Ge-

*) Archives de l'Electricité, III, 308.

ruch von Metallen herrührt, die der elektrische Strom verflüchtigt und in der Luft oxydirt, so dass, wenn die Elektricität das Riechende von einer am Conductor einer Elektrisirmaschine befestigten hölzernen Spitze ausströmt, es das Metall des Conductors ist, welches der Strom durch die Spitze oder über derselben wegführt und darauf in der Luft verflüchtigt. Zur Widerlegung dieser, an sich selbst nicht sehr befriedigenden Erklärung der Ursache dieses Geruchs hat Schönbein *) eine ausführliche Abhandlung mitgetheilt, auf die ich nur hinweise, da wir durch diese Verhandlungen der Kenntniss von der wahren Ursache dieses Geruchs um kein Haarbreit näher gekommen sind.

Cyan. Bereitung desselben.

Als wenig kostbare und leicht auszuführende Bereitungsmethode des Cyangases gibt Kemp **) an, dass man 6 Theile vollkommen wasserfreies Cyaneisenkalium und 9 Th. Quecksilberchlorid zu einem feinen Pulver zerreiben, dann sehr genau vermischen und das Gemenge in einer Glasretorte mit Ableitungsrohr bis zu der Temperatur erhitzen soll, dass Cyangas weggeht und Quecksilber überdestillirt, während ein Gemenge von Chlorkalium und Eisencyanür zurückbleibt. Ich bemerke dabei, dass der Rückstand schwerlich Eisencyanür oder Berlinerblau enthalten kann, sondern Kohleneisen, woraus also folgen muss, dass das Cyangas auf diese Weise leicht mit Stickgas gemengt erhalten wird. Besser wäre es daher wenn man sicher sein will reines Gas zu bekom

*) Poggend. Ann. LIX, 240.
**) Phil. Mag. XXIII, 179.

men, dass man reines Cyankalium und Quecksilberchlorid anwendet, wenn dies auch ein wenig theuer wird.

Bereitung des Paracyans.

Spencer *) gibt folgende Bereitung des Paracyans auf nassem Wege an: Man löst Cyankalium in Wasser auf, so dass die Lösung 1,2 specif. Gewicht hat, und leitet Chlorgas hinein, wodurch sich die Flüssigkeit zuerst schön roth und darauf dunkel scharlachroth färbt. Die Flüssigkeit erhitzt sich dabei bis zu + 85° bis + 88°, und wenn sie hinreichend Chlor bekommen hat, so stösst sie einen dicken weissen Rauch aus von Ammoniakdämpfen, die mit dem Chlorgase eine Wolke von Salmiak bilden. Man unterbricht dann das Hineinleiten des Chlors und lässt die Flüssigkeit einige Stunden lang in Ruhe, während welcher sich das Paracyan in reichlicher Menge und mit schwarzer Farbe daraus absetzt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit ist scharlachroth und kann, wenn man weiter mit Chlor behandelt, noch ein wenig Paracyan liefern. Nachdem die Flüssigkeit abgetropft ist, wird das Paracyan durch gelindes Pressen von der Mutterlauge befreit, einige Male mit eiskaltem Wasser ausgewaschen und wieder gepresst. Das Auswaschen darf nicht zu lange fortgesetzt werden, indem das Paracyan bis zu einem gewissen Grade in Wasser auflöslich ist.

Brom und Jod bringen ebenfalls Paracyan hervor.

Cyansäure mit Salzsäure.

Wöhler **) hat eine Verbindung der Cyansäure mit Chlorwasserstoffsäure hervorgebracht. Man leitet wasserfreies Salzsäuregas durch ein

---

*) L'Institut, No 509, p. 342.

**) Ann. d. Ch. und Pharm. XLV, 357.

langes mit cyansaurem Kali gefülltes Rohr, wodurch sich dieses stark erhitzt und ein farbloses Liquidum davon abdestillirt, welches sich in einem gut verschlossenen Gefässe einige Zeit unverändert erhält. In dem Rohr bleibt Chlorkalium zurück, gemengt mit ein wenig von dem unlöslichen Körper, in welchen die wasserhaltige Cyansäure ihre Bestandtheile umsetzt (Cyamelid genannt), und welcher bei der Auflösung des Salzes in Wasser zurückbleibt. Cyansaures Silberoxyd gibt mit Salzsäuregas ebenfalls dieselbe flüssige Verbindung. Sie ist farblos, raucht stark in der Luft, und man erkennt daran sowohl den Geruch der Salzsäure als auch den der Cyansäure. In feuchter Luft oder wenn man darauf athmet wird sie mit Brausen zersetzt, indem sich Kohlensäuregas entwickelt und Salmiak gebildet wird. Durch Auflösen in Wasser wird sie auf ähnliche Weise zersetzt. Von Alkohol wird sie ebenfalls zersetzt in Cyanursäure-Aether und Salzsäure, wobei sich das Gemenge erhitzt. Beim Erhitzen für sich entwickelt sie Salzsäuregas und lässt das sogenannte Cyamelid zurück. Aus diesem Grunde kann man diese Verbindung nicht erhalten, wenn Salzsäuregas über das erhitzte Salz geleitet wird, oder wenn man dasselbe sich während der Einwirkung der Salzsäure stark erhitzen lässt. Ueberlässt man sie sich selbst bei gewöhnlicher Lufttemperatur, so setzt sie allmälig ihre Bestandtheile um, indem sie sich unter Entwickelung von Salzsäuregas und Kohlensäuregas in eine feste Masse verwandelt, die ein Gemenge von Salmiak und Cyamelid ist.

Wöhler's analytische Versuche stimmen völ-

lig mit der Ansicht überein, dass sie aus 1 Aequivalent Salzsäure und 1 Atom wasserhaltiger Cyansäure besteht = $\mathrm{H Cl} + \dot{\mathrm{H}}\mathrm{Cy}$. Diese Ansicht wird auch vollkommen bestätigt durch ihre freiwillige Zersetzung, so wie auch durch ihre Zersetzung auf Kosten des Wassers. Wöhler hat es jedoch mit Grund für bedenklich gehalten, eine solche Verbindungsweise als sicher anzunehmen, so lange nicht andere ähnliche Körper dieselbe bestätigen. Aber von solchen Verbindungen sind jetzt mehrere bekannt geworden, z. B. die Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure oder Chromsäure mit Chlorkalium, von einem Haloidsalz mit einem Sauerstoffsalz, und endlich von Borsuperfluorid mit wasserhaltiger Borsäure, so dass der Annahme der vorgeschlagenen Ansicht von dieser Seite keine Schwierigkeit zu begegnen scheint. Die Proportionen der Bestandtheile würden gestatten, sie als $\mathrm{Cy Cl} + 2\dot{\mathrm{H}}$ zu betrachten, aber sie zeigt in ihren Zersetzungs-Verhältnissen nicht die, welche das Cyanchlorid gibt.

Cyansilber gibt mit Wasserstoffsulfid Schwefelsilber und Cyamelid.

Knallsäure.

Bekanntlich hat man auf den Grund der eben so gefahrvollen als verdienstlichen Analyse des knallsauren Quecksilberoxyduls, von Gay-Lussac und Liebig 1823 gemeinschaftlich ausgeführt, die Säure darin als eine isomerische Modification von der Cyansäure betrachtet, deren Salze absolut einerlei Zusammensetzungsformeln haben, wie die entsprechenden cyansauren Salze. Inzwischen haben zwei Umstände bei den knallsauren Salzen *)

*) Oefversigt af K. V. Acad. Förhandlingar 1844. Nr. 2. p. 17.

gezeigt, dass sie auf eine wesentliche Weise von cyansauren Salzen verschieden sind, nämlich durch die gewaltsame Explosion, mit der sie beim gelinden Erhitzen zersetzt werden, und dadurch, das das Metalloxyd, welches als die Basis in dem Salze betrachtet wird, durch Alkalien nur zur Hälfte daraus abgeschieden werden kann, und dass wenn das Salz Silberoxyd oder Quecksilberoxydul enthält, durch Chlorkalium oder Chlornatrium auch nur die Hälfte von dem Metallgehalt ausgefällt wird. Wir haben allerdings einige Beispiele von Salzen mit einer so entschiedenen Neigung zur Bildung von Doppelsalzen, dass diese Neigung dem Vereinigungsstreben stärkerer Basen oder Säuren Trotz bietet, z. B. lösen dithionigsaure Salze mit alkalischer Basis, selbst im Ueberschuss, Chlorsilber und Jodsilber auf, so dass dieser letztere Umstand für sich allein nichts beweist; aber wenn das Silbersalz auf diese Weise genau durch Chlorkalium zersetzt, und Chlorsilber abgeschieden wird, so erhält man aus der verdunsteten Lösung ein Salz angeschossen, welches nach der angenommenen Ansicht von der Natur dieser Salze ist $= \dot{A}g\dot{C}y + \dot{K}\dot{C}y$, welches weder in der Leichtigkeit noch in der Gewalt, womit dasselbe explodirt, dem einfachen Silbersalze nachsteht. Danach will es scheinen, dass das, was die knallende Eigenschaft begründet, etwas anderes sein müsse, als eine augenblickliche Verbrennung auf Kosten des Sauerstoffs von dem Metalloxyde; denn wenn dies der Fall wäre, so würde das Kalisalz einen bedeutenden Theil von der knallenden Kraft verloren haben, da nichts von der Säure auf Kosten des Kali's verbrannt

werden kann. Das Knallende in dem Kalisalze kann also nicht wohl $\dot{Ag}\dot{Cy}$ sein. Nachdem wir nun ganz kürzlich Verbindungen der Metalle mit Stickstoff kennen gelernt haben, die, gleichwie Chlorstickstoff und Jodstickstoff, in erhöhter Temperatur oder durch einen Schlag oder durch Reiben augenblicklich mit Feuer-Phänomen und mit einem gewaltsamen Knall in ihre Bestandtheile zersetzt werden, so liegt die Vermuthung sehr nahe, dass jene Salze ein Stickstoffmetall enthalten können, welches die Ursache dieser Erscheinungen ist. Diese Vermuthung gewinnt durch Mitscherlich's bekannte Entdeckung eine Stütze, dass Stickstoffquecksilber mit Quecksilberchlorid und mit Quecksilberbromid verbunden werden kann, woraus also hervorgeht, dass Stickstoffmetalle mit anderen Körpern Verbindungen eingehen können. Wenn demnach die Knallsäure eine gepaarte Säure ist, deren Paarling von einem Stickstoffmetall ausgemacht wird, so erklärt diese Ansicht, warum ihre Salze explodiren, gleichviel ob die Base darin zerstörbar ist oder nicht, und warum aus knallsauren Metallsalzen nicht mehr als die Hälfte von dem Metall als Oxyd durch Alkali abgeschieden werden kann, indem sich nur diese Quantität darin als Basis mit der gepaarten Säure verbunden befand. In Betreff des darin enthaltenen Stickstoffmetalls, so haben wir allerdings bis jetzt keine andere in isolirter Gestalt kennen gelernt, als diejenigen, welche durch Reduction der Oxyde mit Ammoniak entstehen, und welche zufolge ihrer Bereitungsweise aus 1 Aequivalent Stickstoff und 3 Atomen Metall bestehen. Es ist klar, dass, wenn sich auch nur diese vorzugsweise bil-

den, sie nicht die einzigen sind, welche existiren können, und dass auch Verbindungen nach anderen Verhältnissen auf anderen Wegen müssen hervorgebracht werden können. Die Heftigkeit der Detonation scheint auszuweisen, dass der Stickstoffgehalt in dem angenommenen Paarling wahrscheinlich grösser ist und vielleicht zu gleichen Aequivalenten darin vorkommt. Legen wir dann Gay-Lussac's und Liebig's Analyse einer Berechnung der Zusammensetzung der Knallsäure zum Grunde *), so müssen wir das Atomgewicht verdoppeln, und wir erhalten dann für die wasserhaltige Säure die Formel $AgN + C^4N^2O^5 + \dot{H}$. Wir wissen dass das Ag in den Paarling gegen Hg und gegen Zn ausgewechselt werden kann, und dass das Wasser bei der Bildung von Salzen durch Alkalien, Erden und Metalloxyde substituirt wird. Auf diese Darstellung kann ich keinen andern Werth legen als den einer *reinen Vermuthung*; aber da die ältere Ansicht, welche aus derselben Analyse entwickelt worden ist, auch nichts anderes sein kann, indem wir über die Anordnung der Atome nichts Positives wissen, so verdient die neue wenigstens neben die alte gestellt zu werden, weil die neue genügend die Umstände erklärt, welche die knallsauren Salze betreffen, und über welche die alte keine Rechenschaft gibt.

Im Sinne der neuen Ansicht haben wir Knallsäuren mit 3 verschiedenen Stickstoffmetallen: Sil-

*) Ich muss hierbei erinnern, dass Edmund Davy, welcher diese Salze später analysirte, stets Wasserstoff darin gefunden zu haben glaubt.

ber, Quecksilber, Zink. Dieselben müssen durch Namen unterschieden werden, z. B. *Silberknallsäure*, *Quecksilberknallsäure*, *Zinkknallsäure*.

Rhodanwasserstoffsäure.

Die Frage, ob die Formel für die Rhodanverbindungen $R + C^2N^2S^2$ oder $RS + C^2N^2S$, d. h. $\acute{R}\,\mathrm{Cy}$, geschrieben werden muss, ist fortwährend der Gegenstand verschiedener Meinungen, und sie ist auch in der That schwierig zu entscheiden. Völckel *) hat versucht die Meinung zu vertheidigen, dass die Rhodanwasserstoffsäure aus Wasserstoffsulfid und Schwefelcyan bestehe, und dass in den Rhodanüren der Wasserstoff gegen ein Metall ausgewechselt werde. Zu Gunsten dieser Ansicht führt er mehrere Versuche an, und er legt unter andern vielen Werth darauf, dass, wenn auch Rhodanquecksilber und Rhodansilber sich durch Wasserstoffsulfid zersetzen lassen, weil dessen Vereinigungsstreben die der Sulfurete von den weniger elektropositiven Metallen überwinde, dies doch nicht der Fall sei mit den Rhodanüren von den etwas elektropositiveren Metallen, wie z. B. von Kupfer und Blei, deren Sauerstoffsalze sich leicht durch Wasserstoffsulfid zersetzen lassen, was aber nicht der Fall mit Rhodanblei und Rhodankupfer sei, welche in Wasser suspendirt sich durch Wasserstoffsulfid nur bis zu einem gewissen Grade zersetzen liessen, so dass, wenn die Flüssigkeit einen gewissen Ueberschuss an Rhodanwasserstoffsäure enthält, das Salz nicht weiter mehr zersetzt werde; aber giesse man dann das saure Wasser ab und neues wieder darauf, so gehe die Zersetzung wie-

*) Poggend. Ann. LVIII, 135.

derum vor sich, bis dasselbe von Neuem wieder sauer geworden ist. Ich übergehe noch andere in demselben Sinn angestellte Versuche und daraus abgeleitete Folgerungen, erkennend, dass die Entscheidung der Sache zwischen den vorgeschlagenen Ansichten noch unsicherer geworden ist, nachdem Bunsen die Salze des Kakodylsulfids beschrieben hat, die in Rücksicht auf ihre äusseren Eigenschaften keine besondere Aehnlichkeit mit den Salzen der unorganischen Sulfide haben, was dann auch sehr gut für die Salze eines Cyansulfids würde gelten können. Aber ich will diesen Gegenstand von anderen Gesichtspunkten aus einer Betrachtung unterwerfen. Wäre die Rhodanwasserstoffsäure eine Doppelverbindung von Schwefelcyan und Wasserstoffsulfid, d. h. wäre die relative Lage der Atome von Wasserstoff und von Schwefel in dieser Verbindung eine solche, dass sie mit der Lage übereinstimmte, welche die Atome bei einer Verbindung zwischen beiden Sulfiden erhielten, so müssten daraus auch die chemischen Kennzeichen folgen, welche das Vorhandensein von Wasserstoffsulfid ausweisen, und welche den Verbindungen angehören, wo dies der Fall ist, nämlich den Geruch des Wasserstoffsulfids und die Leichtigkeit der Abscheidung desselben. Von allen diesen findet man bei der Rhodanwasserstoffsäure keine Spur; sie schmeckt rein sauer und riecht in einem einigermassen stark concentrirten Zustande rein sauer, nicht unähnlich einer schwachen Essigsäure. Es offenbart sich keine Spur von Wasserstoffsulfid, aber dagegen findet alles das statt, was mit einer Wasserstoffsäure der Salzbilder stattfinden kann.

Wenden wir uns nun zu dem Eisenrhodanid, dessen tiefe und reiche rothe Farbe dem Rhodan seinen Namen gab, so finden wir auf der einen Seite, dass 2 Atome Eisen mit 3 Aequivalenten von einem Salzbilder und mit 3 Atomen Sauerstoff in allen denselben entsprechenden Sauerstoffsalzen rothe Verbindungen bilden, selbst ist das in Wasser lösliche Eisencyanid roth wie diese; Dagegen sind die beiden Klassen von den Schwefelsalzen des Eisens schwarz oder in aufgelöster Form grün, selbst das in Wasser gelöste Eisensulfid verläugnet nicht diese Färbung. Wenn nun das Eisenrhodanid wirklich $\overset{\prime\prime\prime}{Fe}\acute{C}y^3$ wäre, so würde seine Lösung unbedingt grün und nicht roth sein müssen. Diese Umstände reden auch eine Sprache, die nicht verkannt werden darf.

Was endlich den von Völckel angeführten Umstand anbetrifft, dass Rhodansilber aus dem Grunde durch Wasserstoffsulfid zersetzt werde, dass das letztere ein grösseres Vereinigungsstreben zum Cyansulfid habe wie das Schwefelsilber, weil aber das Rhodanblei nur theilweise zersetzt werde, indem das Wasserstoffsulfid das Schwefelblei nicht vollständig abzuscheiden vermöge, so dass es nach einer gewissen Zersetzung das Gleichgewicht damit halte, so ist dieser Schluss aus dem Factum nicht richtig. Schwefelsilber ist eine von den stärksten Schwefelbasen, und es kann auf nassem Wege unter keiner Bedingung von einem so schwach elektropositiven Sulfuret, wie das Wasserstoffsulfid ist, verdrängt werden, so dass das von Völckel dargelegte Argument ein Beweis gegen die Ansicht ist, welche er vertheidigen will, und das Schwefelsilber würde in die-

sem Versuche aus keinem anderen Grunde abgeschieden werden können als aus dem, dass die Kraft, durch welche es sich neubildet, die stärkere ist. Was das Verhalten der Salze vom Blei und Kupfer anbetrifft, so gehören sie zu Abweichungen, welche nicht ganz ungewöhnlich sind. Z. B. lässt sich oxalsaures Bleioxyd nur theilweise durch Wasserstoffsulfid zersetzen, wenn nicht das saure Wasser ein Paar Mal gegen reines gewechselt wird.

Mellan.

In derselben Abhandlung stellt Völckel die Ansicht auf, dass der Körper, welchen Liebig uns unter dem Namen Melon (welcher nachher in Mellan verändert worden ist) kennen gelehrt hat, nach verschiedenen Bereitungsmethoden eine ungleiche Zusammensetzung habe, und dass er nicht aus C^6N^8 bestehe, sondern mit einem variirenden Kohlenstoffgehalt und immer mit einem Gehalt an Wasserstoff erhalten werde. In 7 analytischen Versuchen, welche Völckel anführt, erhielt derselbe den Kohlenstoffgehalt verschieden von 31,63 bis zu 37,02 Procent, während das Mellan nach Liebig's Formel 39,12 Procent enthalten muss; und bei allen Versuchen bekam er 1,42 bis 2,09 Proc. Wasserstoff. Völckel verspricht in der Folge noch weitere Resultate mitzutheilen, die ausweisen sollen, dass die Zusammensetzung dieses Körpers nicht mit der Ansicht übereinstimmt, die wir bis jetzt davon gehabt haben.

Neue Verbindung von Cyan mit Wasserstoff und mit Schwefel.

Zeise *) entdeckte vor längerer Zeit einen eigenthümlichen farblosen Körper, welcher erhalten

*) Journ. f. pr. Chem. XXX, 292.

wird, wenn man ein Gemenge von einem Eisenoxydsalz und Ammonium-Sulfurenat (nach der älteren Benennungsweise Ammoniumsulfocyanhydrat) mit einer Säure versetzt, wodurch ein weisser Niederschlag gebildet wird, welcher der in Frage stehende Körper ist, aber den er damals nicht genauer studirte. Dies ist jetzt geschehen. Eine nachher gefundene einfachere Bereitungsmethode hat ihn in den Stand gesetzt, diesen Körper reiner darzustellen. Man löst 1 Theil Ammonium-Sulfurenat in 6 Th. Wasser auf und tropft Chlorwasser in kleinen Portionen hinein, bis sich dadurch eine Menge von glänzenden weissen krystallinischen Flocken gebildet hat, aber ohne dass die ganze Quantität von dem Ammoniumsalz ausgefällt ist. Am besten ist es, wenn man ein recht reines Product haben will, dass man nicht mehr als ungefähr die Hälfte von dem Salze zersetzt, ehe man den Niederschlag abfiltrirt. Nachher kann man noch mehr ausfällen aber weniger sicher rein und frei von Schwefel, indem der Niederschlag durch freies Chlor zersetzt wird. Ist die Lösung verdünnter, so entsteht der Niederschlag nicht sogleich.

Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis dasselbe weder einem Eisenoxydsalz eine rothe Farbe ertheilt noch Lackmus röthet. Länger darf er nicht gewaschen werden, indem er nicht ganz unlöslich in Wasser ist. Dann wird er im luftleeren Raume getrocknet.

Völlig rein ist dieser Körper ohne Farbe und ohne Geruch. Enthält er Schwefel eingemengt, so zieht sich seine Farbe ins Gelbe. Bei langer

Aufbewahrung fängt er an nach Wasserstoffsulfid zu riechen.

Bei der trocknen Destillation fängt er bei + 125° an zersetzt zu werden. Dabei bildet sich wenig Wasserstoffsulfid und das meiste, was übergeht, ist Kohlensulfid, was fortdauert, bis die Temperatur auf + 180° gestiegen ist, wobei sich auch ein geringes weisses Sublimat zeigt. Der Rückstand ist dann zusammengeschmolzen, zum Theil hellgelb und zum Theil brandgelb. Bei einer darüber hinaus erhöhten Temperatur kommt Ammonium-Sulfhydrat und ein wenig Schwefel. Der Rückstand ist dann schwarzgrau und verträgt eine starke Hitze, so dass, wenn die Retorte schwach glüht, noch etwas davon zurück ist. Dabei entwickelt sich kein Stickgas. In der Flamme einer Lampe lässt er sich entzünden, er brennt dann mit Flamme und Abscheidung eines schwarzbraunen Körpers, der in stärkerer Hitze verschwindet.

Er löst sich sehr wenig in kaltem Wasser; behandelt man ihn mit warmem Wasser, so bildet sich Rhodanwasserstoffsäure. Mit Wasser in einem Destillationsgefässe gekocht findet man Tropfen von Kohlensulfid in dem Destillat, aber wenig oder kein Wasserstoffsulfid. In der Retorte bleibt eine Flüssigkeit zurück, welche Rhodanwasserstoffsäure enthält, und das Ungelöste hat das Ansehen von Schwefel. Von Alkohol wird er unverändert aufgelöst und durch Wasser einem grossen Theil nach daraus wieder niedergeschlagen. Wird die Lösung in Alkohol gekocht, so krystallisirt daraus Schwefel, und die Flüssigkeit enthält Rhodanwasserstoffsäure. Aether löst ihn

unverändert auf, und setzt ihn bei freiwilliger Verdunstung in grossen Schuppen wieder ab. Aber die Mutterlauge röthet Lackmuspapier. Schwefelsäure und Salzsäure wirken nicht besonders darauf ein. Gegen Aceton verhält er sich wie zu Aether. Von kaustischem Kali in Wasser oder im Alkohol wird er aufgelöst zu einer braungelben Flüssigkeit, welche Rhodankalium und Schwefelkalium enthält; und wird die Flüssigkeit gekocht, so entwickelt sich ein wenig Ammoniak. Durch Vermischen mit Bleioxyd und warmem Wasser findet dieselbe Zersetzung statt, es bildet sich Schwefelblei und aus der Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten kleine gelbe Krystalle von Rhodanblei ab.

Die Analyse gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	12,299	3	12,988
Wasserstoff	2,169	4	2,161
Stickstoff	13,861	2	15,220
Schwefel	71,900	4	69,670.

Zeise hat seine Analyse viele Male wiederholt; die angeführten Zahlen sind eine Mittelzahl von allen, und die Schwierigkeit, diesen Körper absolut rein zu bekommen, besonders frei von Schwefel, erklärt leicht die Abweichungen der gefundenen Zahlen von den berechneten.

Zeise betrachtet diesen Körper als zusammengesetzt aus 1 Atom Bisulfuretum vom Cyan und aus 2 Atomen Wasserstoffsulfid $= \overset{\prime\prime}{Cy} + 2\dot{H}$, und nennt ihn daher *Zweifach Schwefelwasserstoff-Schwefelcyan.* Er bemerkt, dass derselbe zufolge der relativen Proportionen der Bestandtheile auch ein

Amid vom Kohlensulfid sein könnte $= NH^2 + 2\acute{C}$, was er jedoch für weniger wahrscheinlich hält als das erstere. Die Bildung dieses Körpers erklärt er auf folgende Weise: Von 2 Atomen Ammonium-Sulforenat $= C^4H^{20}N^8S^6$ und 1 Aequivalent Chlor entstehen 1 Atom Salmiak $= NH^4Cl$, 1 Atom Rhodanammonium $= NH^4C^2N^2S^2$ und 1 Atom von dem Körper $C^2H^4N^2S^4$.

Halten wir uns einige Augenblicke bei den theoretischen Ansichten von der Zusammensetzung dieses Körpers auf. Es ist klar, dass jede von den verschiedenen Formeln eine verschiedene relative Ordnung der Grundstoffe darin voraussetzen muss. Die, welche aus dem angenommenen Namen folgt, setzt Wasserstoffsulfid darin voraus, gleichwie dieses in seinen anderen Verbindungen vorausgesetzt wird, also in dem Zustande, dass es leicht abgeschieden werden kann, besonders durch Wärme, wenn es sich in wasserfreier Form befindet. Aber das Verhalten dieses Körpers bei der trocknen Destillation widerstreitet gänzlich einer solchen Ansicht. Er gibt kein Wasserstoffsulfid, sondern Kohlensulfid. Wie man ihn auch zusammengesetzt betrachten mag, so kann er keine 2 Atome Wasserstoffsulfid enthalten, und die Formel wird noch weniger wahrscheinlich; da es bekannt ist, dass wir keine Verbindung kennen, welche so betrachtet werden kann, dass sie Cyan als Radical, verbunden mit 1 oder mit 2 Atomen Schwefel, enthält. Alle Umstände sprechen dafür, dass die Elemente in dem Rhodan auf eine andere Weise geordnet sind, wie sie es in $\ddot{C}y$ sein würden. Der Name, welchen dieser Kör-

per erhalten hat, drückt also keine richtige Vorstellung von seiner Zusammensetzungsweise aus. Ist er ein Amid vom Kohlensulfid? 2 Atome Kohlensulfid auf 1 Atom Amid ist nicht sehr gewöhnlich; aber diese Ansicht kann doch eine Stütze in dem Verhalten bei der trocknen Destillation gewinnen, indem das eine Atom Kohlensulfid zuerst weggeht und das Amid mit 1 Atom Kohlensulfid verbunden zurücklässt, um dann über + 185° durch Vereinigung der Grundstoffe nach neuen Verhältnissen zersetzt zu werden. Offenbar ist es unmöglich, mit Sicherheit zu sagen, wie er zusammengesetzt betrachtet werden soll. Er kann vielleicht eine Schwefelverbindung von einem Radical sein, welches aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff besteht. Ziehen wir in Betracht, dass er in einem Salz von einem Sulfid hervorgebracht wird, welches ein ternäres Radical hat, so kann er ein Sulfuretum von einem solchen ternären sein, z. B. $C^2H^4N^2 + 4S$. Wir haben so viele Oxyde von solchen ternären Radicalen mit 4, 5 und 6 Atomen Sauerstoff kennen gelernt, die kein eigenthümliches Vereinigungsstreben zu Basen ausüben, sondern deren Grundstoffe durch diese zu anderen Verbindungen umgesetzt werden. Es wäre nicht unmöglich, dass der hier abgehandelte Körper in dieselbe Klasse unter den Sulfureten mit zusammengesetztem Radical gehören könnte. Bei so unsicheren Zusammensetzungsansichten ist es immer besser, einen Namen zu vermeiden, welcher eine unzuverlässige oder unrichtige Zusammensetzungsansicht ausweist. Ich würde daher lieber den Namen *Hydranzothin* für diesen Körper vorziehen,

welchen Zeise an einem anderen Orte *) dafür vorgeschlagen hat.

Metalle im Allgemeinen. Eigenthümlicher isomerischer Zustand der Bronçe.

Mallet **) hat eine Art isomerischen Zustandes der Bronçe beschrieben. An einer Unterlage von Messing für einen 9 Zoll dicken Zapfen einer Radwelle in einer Maschinerie, die wie gewöhnlich in zwei halbe Cylinder getheilt war, von denen der untere den Zapfen trug und der obere ihn bedeckte, wurde der eine Zwischenraum zwischen beiden Cylindern, wenige Stunden nachdem aus Mangel an Schmiere eine starke Abnutzung des Zapfens begonnen hatte, mit einer schwarzen festen Masse gefüllt angetroffen, welche gegen den Zapfen polirt und messinggelb war. Diese Masse machte die in Frage stehende isomerische Modification aus. Sie schien offenbar durch Abnutzung der Unterlage und durch das Einpressen zwischen die Kanten der beiden Hülsen entstanden zu sein, und zeigte dieselbe Zusammensetzung aus Kupfer, Zinn, Zink und ein wenig Blei in denselben Verhältnissen, wie die feste Hülse von der Bronçe, aber ihr specif. Gew. war 7,581, während sich das der letzteren = 8,600 ergab. Sie besass eine Cohaesion, welche 21,8 Ton auf einen Quadrat-Zoll entsprach, während die der geschwärzten = 1,43 Ton entsprach. Beide leiteten die Elektricität fast gleich. Die geschwärzte war völlig ungeschmeidig und liess sich nicht biegen ohne zu brechen mit schwarzem erdigen Bruch. Beim Feilen gab sie schwarze Feilspäne, aber durch Poliren wurde sie gelb

*) Journ. f. pract. Ch. XXX, 382.

**) Phil. Mag. XXIII, 141.

und spiegelnd, wie die gelbe Bronçe. Wurde der schwarze Körper in einem an dem einen Ende zugeblasenen Rohr bis zum Glühen erhitzt, so gab er Spuren von Wasser und brenzlichen Stoffen von der Schmiere, und im Uebrigen erlitt er keine andere Veränderung, als dass er ein wenig dichter wurde. Beim Glühen auf Kohle vor dem Löthrohre in der Reductionsflamme zeigte er ein höchst merkwürdiges Phänomen. Bei der Rothglühhitze schwoll er zu mehr als zu seinem doppelten Volum an, wurde darauf von einem lebhaften Feuer-Phänomen durchfahren, ganz so wie wenn andere Körper aus einer isomerischen Modification in eine andere übergehen, und floss darauf zu einer geschmolzenen Kugel zusammen. Die gelbe Bronçe schmolz dagegen direct.

Röstung von Schwefelmetallen.

Wenn Schwefelmetalle in der Luft geröstet werden, so oxydirt sich sowohl das Metall als auch der Schwefel auf Kosten der Luft; aber dabei geht nicht aller Schwefel weg als schweflige Säure, sondern ein Theil davon bleibt in Gestalt eines basischen schwefelsauren Salzes zurück, wodurch der Zweck des Röstens in so fern verfehlt wird, als der Schwefel nicht völlig entfernt worden ist. Trifft dagegen der Schwefel einen anderen Körper, mit dem er sich vereinigen und verflüchtigen kann, so bildet sich keine Schwefelsäure, sondern das zurückbleibende Metalloxyd kann frei von Schwefelsäure erhalten werden. Dies kann erreicht werden, wenn das Rösten entweder in Wasserdämpfen oder in einem Gemenge davon mit Luft geschieht, indem sich dann an dem Berührungspunkte mit dem röstenden Metall Schwefelwasserstoff bildet, der,

wenn in einem Augenblick ein basisches schwefelsaures Salz entstanden sein sollte, dasselbe wieder reducirt, so dass das Endresultat ein schwefelfreies Metalloxyd wird.

Dieses Princip ist gleichzeitig von mehreren Chemikern zu Metall-Röstungen im Grossen angewandt worden. Nordensköld hat in Russland und in Schweden ein Patent genommen, um schwefelhaltige Eisenerze in Röstöfen zu rösten, in welche Wasserdämpfe aus einem Dampfkessel von hinreichender Grösse eingeleitet werden, oder wo fliessendes Wasser in gehörig getroffener Quantität in die unteren heisseren Theile des Ofens auf noch glühende und durchgeröstete Masse geführt wird, die das Wasser in Dampf verwandelt und dasselbe gasförmig durch den Ofen treibt. Disbrowe Rodgers *) hat in England ein ähnliches Patent auf das Rösten der Schwefelmetalle im Allgemeinen genommen. Rousseau und Ruolz **) haben diese Methode mit Vortheil zum Rösten des Schwefelantimons angewandt, um reines antimonsaures Antimonoxyd im Grossen darzustellen.

Ueberziehung leicht oxydirbarer Metalle zu ihrem Schutz mit einer Schicht von Metalloxyd.

Becquerel ***) hat auf die Möglichkeit aufmerksam gemacht, auf leicht oxydirbaren Metallen eine feste Schicht von Bleisuperoxyd oder Eisenoxyd auf hydroelektrischem Wege für technische Zwecke zu befestigen, um die Metalle gegen äussere Einflüsse zu schützen. Er füllt einen unglasirten Fayence-Becher mit einer Lösung von Bleioxyd in Kalihydrat oder mit einer Lö-

*) Chemical Gazette, Nr. 20. p. 559.

**) L'Institut Nr. 317. p. 398.

***) Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 402.

sung von einem Doppelsalz von Ammoniumoxyd und Eisenoxydul, die mit so viel kaustischem Ammoniak versetzt worden ist, als sie ohne gefällt zu werden verträgt, stellt ihn in einen grösseren Becher von Glas und giesst in diesen ein Gemenge von 1 Th. Salpetersäure mit 20 Th. Wasser eben so hoch ein, wie die Flüssigkeit in dem inneren Gefässe steht, setzt einen Platinstreifen in die Säure und das Stück von Kupfer, Messing oder Eisen, dessen gut gereinigte und metallische Oberfläche geschützt werden soll, in die alkalische Flüssigkeit, und verbindet sie mit einem einzigen hydroëlektrischen Paar von constanter Wirkung (nach Grove oder Bunsen), so dass das Platin der — Pol und das Eisen oder Kupfer der + Pol wird. Das Platin entwickelt dann Wasserstoffgas, und der Sauerstoff, welcher an dem Eisen entwickelt werden sollte, schlägt anstatt dessen auf der Oberfläche desselben Bleisuperoxyd oder Eisenoxyd nieder in Gestalt einer fast zusammenhängenden schwarzen oder rothbraunen Schicht, die so fest sitzt, dass sie Scheuern und Glätten mit Blutstein verträgt. Hat man einen zu starken Strom, so dass die Schicht sogleich dick wird, so befestigt sie sich nur schwach, und lässt man ihn zu lange fortdauern, so setzen sich zuletzt lose Theile von Oxyd ab.

Kalium. Atomgewicht desselben.

Marignac hat sich, in Folge späterer Versuche, veranlasst gefunden, das Atomgewicht des Kaliums auf 488,94 herabzusetzen, S. 59.

Calcium. Atomgewicht desselben.

Derselbe hat ferner durch Fällung von Chlorcalcium mit salpetersaurem Silberoxyd *) das Atom-

*) Bibl. universelle de Genève, XLVI, 367.

gewicht des Calciums = 251,3 gefunden, aber er legt keinen Werth darauf, indem er kein Chlorcalcium erhalten hatte, welches nicht alkalisch reagirte.

Kaustisches Kali.

Bizio *) hat eine Untersuchung über die beste Methode angestellt, um Kali und Natron kaustisch zu machen, und hat gefunden, dass dies am besten und bequemsten in der Kälte in einer verschlossenen Flasche geschieht, und dass alles auf der Anwendung einer richtigen Quantität von Wasser beruht. Man erhält dabei zugleich den Kalk, wenn nicht ein grosser Ueberschuss von Hydrat angewandt worden ist, in Gestalt eines körnigen und schweren kohlensauren Kalks abgesetzt, von dem die Lauge klar abgegossen werden kann, worauf man daraus durch Aufgiessen von kaltem Wasser und Abgiessen, nachdem es sich wieder geklärt hat, noch eine schwächere Lauge erhält, ohne dass eine Filtration erforderlich wäre.

1 Theil wasserfreies, reines kohlensaures Kali wird in 12 Th. Wasser aufgelöst und mit 1 Th. frisch bereitetem trocknen Kalkhydrat vermischt, dann 24 Stunden lang zwischen $+20^0$ und $+25^0$ erhalten, zuweilen umgeschüttelt und darauf klären gelassen. Es ist nun nach seinen Versuchen völlig kaustisch. Ist die Temperatur in dem Zimmer, worin der Versuch angestellt wird, ungefähr nur 8^0 bis 10^0, so muss das kohlensaure Kali in 15 Theilen Wasser aufgelöst werden.

---

*) Interno all'azione della calce sopra i carbonati potassico e sodico ricerche. Utur Memorie della Societa Ital. delle Scienze in Modena. T. XXIII.

Beim kohlensauren Natron kann man 7 bis 15 Theile Wasser zur Auflösung nehmen, die Causticirung geschieht gleich gut bei allen diesen Verhältnissen und ausserdem so rasch, dass sie in einigen Stunden vollendet ist. In der Abhandlung ist nicht angegeben worden, ob das Kalkhydrat für dieses Salz in einem grösseren Verhältnisse angewandt wurde.

Yttrium.

H. Rose *) hat darauf aufmerksam gemacht, dass das Chloryttrium nicht flüchtig ist, und dass also das, was wir bisher als Yttrium zu kennen glaubten, nichts anderes als Beryllium gewesen ist, herrührend von der Beryllerde, die vorher in der Yttererde enthalten war. Er versuchte sowohl Fluoryttrium als auch Chloryttrium durch Natrium zu reduciren, und die Reduction geschah ohne Feuer-Phänomen. Das Reducirte war dunkel gefärbt und enthielt viel Yttererde eingemengt. Es brannte sich weiss und löste sich in Salzsäure unter Entwickelung eines übel riechenden Wasserstoffgases, wahrscheinlich herrührend von einem mit dem Yttrium verbundenen Kohlengehalt, der durch Kohle aus dem Natrium hineingekommen war.

Yttererde.

Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. 151, dass der Körper, welcher die Yttererde gelb färbt, ein fremder sei, ein Oxyd, welches durch Wasserstoffgas reducirt werden kann und dadurch seine Farbe verliert, die es beim Glühen in der Luft wieder annimmt. Mosander **) hat dem Radicale darin den Namen *Erbium* gegeben. Aber

*) Pogg. Ann. LIV, 101.
**) Phil. Mag. XXIII, 251.

er hat ausserdem gefunden, dass die Erde, welche dann zurückbleibt, aus zwei verschiedenen farblosen besteht, von denen die eine, welche die stärkste Base ist, farblose Salze gibt, und deren Radical den Namen Yttrium behalten wird. Die andere dagegen gibt Salze, die einen Stich ins Amethystrothe besitzen, und deren schwefelsaures Salz in der Wärme fatiscirt und weiss wird. Dem Radical dieser hat er den Namen *Terbium* gegeben. Diese Namen sind aus den Buchstaben des Worts *Ytterby* gebildet worden, dem Fundorte des Gadolinits, welcher diese Basen enthält. Sie sind sehr schwierig zu scheiden, und Mosander fand, dass dies am zweckmässigsten durch fractionirte Fällungen mit zweifach oxalsaurem Kali geschieht, wodurch zuerst die Erbinerde, aber stets mit einer Einmengung von den beiden anderen Erden, niedergeschlagen wird, darauf die Terbinerde gemengt mit Yttererde, und zuletzt kann man nur Yttererde niederschlagen, die mit Schwefelsäure ein farbloses nicht fatiscirendes Salz bildet. In umgekehrter Ordnung löst Salpetersäure aus den gemengten oxalsauren Salzen zuerst das oxalsaure Salz der Yttererde, darauf in zunehmender Menge das der Terbinerde und zuletzt das der Erbinerde.

Zirkonerde. Scheerer *) hat folgende äusserst leichte Bereitungsmethode der reinen Zirkonerde angegeben. Man mengt einen Theil fein geschlämmtes Zirkonpulver mit seiner vierfachen Gewichtsmenge kohlensauren Natrons und schmilzt das Gemenge bei gutem Feuer in einem Platintiegel. Dadurch bil-

*) Poggend. Ann. LIX, 481.

det sich kieselsaures Natron und Zirkonerde-Natron, von denen das erstere beim Auflösen in Wasser dem kohlensauren Natron in die Lösung folgt, während das Zirkonerde-Natron in Gestalt eines weissen, schweren, halb krystallinischen, sandigen Pulvers zurückbleibt. Eisenoxyd und andere fremde Stoffe schlämmen sich in der Lösung auf und können mit derselben abgegossen und durch weiteres Schlämmen mit reinem Wasser entfernt werden, worauf das ungelöste Pulver auf einem Filtrum gewaschen wird, aber nicht gar zu lange Zeit, weil es sonst das Alkali abgibt und Zirkonerde in ihrer unlöslichen Modifikation zurücklässt. Das gewaschene Pulver erhitzt sich beim Behandeln mit starker Salzsäure stark, aber ohne Gasentwickelung. Man rührt es damit gut um und lässt es dann erkalten, worauf es sich in darauf gegossenem Wasser auflöst. Man schlägt dann die Lösung mit kaustischem Ammoniak nieder und erhält durch Auswaschen des Niederschlags eine reine schneeweisse Zirkonerde.

Elektronegative Metalle. Antimon. Verbindungen mit Schwefel.

Zur Ausziehung von Schwefelarsenik aus Schwefelantimon hat man angegeben, das Antimonium praeparatum mit kaustischem Ammoniak zu behandeln. Aber hierbei löst sich auch stets ein wenig Schwefelantimon in dem Ammoniak auf, so dass man also nicht beurtheilen kann, ob auch Arsenik aufgenommen worden ist, darum weil man in der Auflösung Schwefelmetall findet. Garot *) schlägt vor, die Lösung dann in offener Luft stehen zu lassen, bis sie sich nicht mehr trübt, sie

*) Journ. de Pharm. et de Ch. III, 121.

dann zu filtriren und mit Salzsäure zu sättigen wodurch das Schwefelarsenik niedergeschlagen wird. Das Antimon ist daraus vorher niedergefallen mit Zurücklassung von dithionigsaurem, schwefligsaurem und schwefelsaurem Ammoniumoxyd. Einfacher würde es sein, beide sogleich auszufällen und den Niederschlag mit warmer Salzsäure zu behandeln, worin sich das Schwefelantimon auflöst, während Schwefelarsenik zurückbleibt.

Ingenohl*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass der Sulphur auratum antimonii, welcher eigentlich Antimonsulfid ist, der aber, nach den Vorschriften einiger Pharmacopoeen bereitet, zugleich Antimon-Sulfantimonit (früher antimoniges Sulfid genannt) enthält, wenn man ihn in einem Glase aufbewahrt, welches vom Sonnenlichte getroffen wird, an der einen Seite des Gefässes eine hellere Farbe bekommt, als an der geschützten Seite, und dass er dann Schwefelsäure und Antimonoxyd enthält. Wird er dagegen in einem Gefässe von undurchsichtiger Masse oder in einer Flasche, die man in ein Futteral von Blech eingesetzt hat, aufbewahrt, so findet dieses nicht statt.

Wackenroder bestätigt diese Angabe mit der Bemerkung, dass auch das Tageslicht diese Veränderung befördert, dass aber diese Zersetzung nicht mit reinem Antimonsulfid geschieht, welches aus einem Alkali-Sulfantimoniat gefällt worden ist.

Ingenohl hat ferner darzulegen gesucht, dass die Zersetzung, welche das Antimonsulfid nach Mitscherlich's Versuchen beim Kochen mit Terpenthinöl, erfährt, nicht stattfindet, wenn

*) Archiv der Pharmac. XXXV, 255.

kein Schwefel im Ueberschuss darin enthalten ist, und er glaubt, dass dasselbe häufig mit einem solchen Ueberschuss durch die Gegenwart von einem dithionigsauren Salz gemengt erhalten werde, indem sich dieses theils direct in Schwefel und in schweflige Säure zersetze und theils noch mehr Schwefel liefere, wenn schweflige Säure und Wasserstoffsulfid gleichzeitig frei gemacht würden. Er glaubt daher, dass bei der Bereitung dieses Präparats nicht der ganze Antimongehalt aus der Flüssigkeit durch Säure ausgefällt werden dürfe.

Chrom und dessen Oxyd.

Böttger *) gibt folgende, zu einem Vorlesungsversuche sich eignende Bereitungsmethode des Chromoxyds an. Man stellt eine einfache Spirituslampe auf eine kleinere Porcellantasse oder einen Teller, und hält über die Flamme derselben eine Platinschale oder einen Tiegeldeckel, worauf man vorher 6 bis 8 Grammen zweifach chromsaures Ammoniumoxyd in Krystallen gelegt hat. Nach einigen Secunden bricht in dem Salze ein höchst lebhaftes Feuer-Phänomen aus, welches durchaus nicht gefährlich ist, und wobei sich das Chromoxyd in phantastischen Formen herauswindet, so dass ein Theil davon rund umher auf das darunter gesetzte Gefäss fällt. Das Oxyd gleicht dann in seiner Form vollkommen den zusammengerollten Blättern von grünem Thee.

Derselbe hat auch noch eine andere Methode beschrieben, welche darin besteht, dass man 240 Theile feines Pulver von zweifach chromsaurem Kali, 5 Th. Salmiak und 48 Th. Schiesspulver

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLI, 341.

nach völligem Austrocknen innig mit einander mengt, das Gemenge durch ein feines Haarsieb siebt und in ein Spitzglas schüttet, welches mit einer Scheibe von Eisenblech bedeckt wird, so dass durch eine geeignete Bewegung des Glases die Masse darin zu einem mit der Spitze aufwärts gerichteten Kegel geformt werden kann. Auf diese Spitze legt man dann ein Stück von angezündetem Zunder, worauf das Ganze allmälig abbrennt mit Zurücklassung einer grauschwarzen Masse, die noch glühend in Wasser geworfen wird und dann ein besonders schönes grünes Oxyd ungelöst zurücklässt.

Hertwig *) hat Auflösungen von Chromoxyd in seiner rothen Modification mit Ammoniak hervorgebracht. Tropft man eine etwas verdünnte Lösung von sogenanntem Chromalaun in kaustisches Ammoniak, welches in einem grösseren Ueberschuss angewandt wird, so schlägt sich ein Theil des Oxyds in Gestalt eines graugrünen Hydrats nieder, während ein anderer Theil mit rother Farbe in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Wenn die Lösung von dem Chromalaun vorher mit freier Schwefelsäure vermischt worden ist, so wird die sich nicht auflösende Quantität grösser, ungeachtet die Schwefelsäure durch Sättigung den Gehalt an freiem Ammoniak in der Flüssigkeit vermindert. Dieser Umstand, zusammengelegt mit dem, dass immer Chromoxyd niedergeschlagen wird, ohne von dem Ammoniak aufgelöst zu werden, scheint anzudeuten, dass die Lösung des Chromoxyds in Ammoniak eigent-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV, 298.

lich nichts anderes ist, als ein Doppelsalz von schwefelsaurem Ammoniumoxyd-Chromoxyd, in welches mehrere Atome von dem ersteren eingehen müssen, und dass dieses Doppelsalz mit Ammoniak verbunden ist und die rothe Lösung gibt.

Der grüne Niederschlag, welcher durch Ammoniak in Chromalaun hervorgebracht wird, ist jedoch nicht das gewöhnliche grüne Chromoxyd, indem er sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe auflöst und diese Lösung erst beim Erhitzen bis nahe zum Sieden grün wird.

Giesst man eine Lösung von Chromalaun in eine geringere Quantität von Ammoniak, so dass dieses keine Auflösung bilden kann, so ist der Niederschlag grau violett und wird beim Auflösen in Schwefelsäure ebenfalls violett. Lässt man aber die verschiedenen Niederschläge einige Tage lang in Ammoniak liegen, indem man sie häufig damit umschüttelt, so bleibt der grüne unverändert, aber der grauviolette wird rein violett und lösst sich dann in Schwefelsäure mit weinrother Farbe auf. Diese Lösung wird beim Erhitzen bis zu + 100° nicht grün, sondern blau. Die rothe Lösung wird durch Vermischen mit Ammoniak theilweise gefällt, aber sie behält ihre Farbe. Der Niederschlag ist violett und wird von einem basischen Salze ausgemacht, welches durch mehr Ammoniak die Säure verliert, ohne Veränderung der Farbe. Die rothe Lösung enthält ein Doppelsalz, verbunden mit Ammoniak. Wasser schlägt daraus ein rosenrothes Pulver nieder. In der *weinrothen Lösung* von schwefelsaurem Chromoxyd bildet kohlensaures Natron nicht sogleich einen Niederschlag, aber nach einiger

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das chromsaure Bleioxyd vollkommen.

Löst man die Chromsäure in kleinen Portionen nach einander in concentrirter Schwefelsäure auf, so schlägt sich zuletzt eine gelbbraune Verbindung daraus nieder, worauf die Säure wenig Chromsäure noch aufgelöst enthält. Bei + 250° löst sie sich in der Säure, aber sie fällt beim Erkalten daraus wieder nieder. Man erhält sie auch aus Chromsäure mit wasserfreier Schwefelsäure. Schrötter konnte sie nicht frei von überschüssiger Schwefelsäure erhalten, aber er hält sie für $\breve{\text{Cr}}\ddot{\text{S}}^3$.

Barreswill *) hat gefunden, dass eine Lösung der Chromsäure beim Vermischen mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, die das 10 bis 15fache Volum der Lösung an Sauerstoffgas geben kann, tief indigoblau wird, worauf es aber sehr bald Sauerstoffgas weg zu geben anfängt und die frühere Farbe wiederkehrt. Am besten erhält man die blaue Säure, wenn man Bariumsuperoxyd und Salzsäure mit Aether vermischt, dann Chromsäure hinzusetzt und umschüttelt. Der Aether löst dann die blaue Säure auf und scheidet sich damit ab. Die Aetherlösung kann durch Verdunsten concentrirt werden, aber bei einer gewissen Concentration geht Sauerstoffgas weg, während Chromsäure zurückbleibt. Barreswill glaubt, dass die blaue Säure = $\overset{\cdots}{\text{Cr}}$ sei. Durch Alkalien wird sie zersetzt. Ammoniak und die vegetabilischen Salzbasen können damit in Aether oder in Alkohol vereinigt wer-

*) Poggend. Ann. LIX, p. 621.

den, aber nicht dauerhaft. Chinin gibt die am längsten bestehende Verbindung.

Vanadin.

Kersten *) hat Vanadin in einem armen Eisenerz von Maxen bei Pirna in Sachsen gefunden, welches die Bildung einer Art mit der Schlacke ausfliessenden Rohsteins in dem Hohofen der Friedrich-Augusthütte im Planischen Grunde veranlasst. Diese Rohsteinmasse besteht hauptsächlich aus Schwefeleisen, aber sie enthält 0,15 Proc. Vanadin und 0,43 Proc. Chrom.

Ficinus **) hat das Vanadin im Serpentin von Zöblitz gefunden und daraus ausgezogen. Die Quantität ist nicht gross. Er vermuthet, dass das, was man für Chrom im Serpentin gehalten hat, Vanadin sein könne.

Diese Angabe ist von Vogel ***) widerlegt worden, welcher nichts anderes als Chrom erhalten hat. Dieselben von Ficinus's Angabe abweichende Resultate habe ich auch von zwei anderen deutschen Chemikern mitgetheilt erhalten.

Elektropositive Metalle.
Cerium, Lanthan und Didym.

L. L. Bonaparte †) hat angegeben, dass eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Ceroxyd, die mit salpetersaurem Didymoxyd verunreinigt ist, beim Vermischen mit einer gesättigten Lösung von Valeriansäure in Wasser einen hellgelben Niederschlag von valeriansaurem Ceroxyd gibt, der nach dem Glühen ein gelbes Ceroxyd zurücklässt, welches rein ist. Valeriansaures Alkali fällt auch das Didymsalz.

*) Poggend. Ann. LIX, 129.

**) Journ. für pract. Ch. XXIX, 491.

***) Das. XXX, 474.

†) Das. p. 269.

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das chromsaure Bleioxyd vollkommen.

Löst man die Chromsäure in kleinen Portionen nach einander in concentrirter Schwefelsäure auf, so schlägt sich zuletzt eine gelbbraune Verbindung daraus nieder, worauf die Säure wenig Chromsäure noch aufgelöst enthält. Bei + 250° löst sie sich in der Säure, aber sie fällt beim Erkalten daraus wieder nieder. Man erhält sie auch aus Chromsäure mit wasserfreier Schwefelsäure. Schrötter konnte sie nicht frei von überschüssiger Schwefelsäure erhalten, aber er hält sie für $\ddot{\text{Cr}}\dddot{\text{S}}^3$.

Barreswill *) hat gefunden, dass eine Lösung der Chromsäure beim Vermischen mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, die das 10 bis 15fache Volum der Lösung an Sauerstoffgas geben kann, tief indigoblau wird, worauf es aber sehr bald Sauerstoffgas weg zu geben anfängt und die frühere Farbe wiederkehrt. Am besten erhält man die blaue Säure, wenn man Bariumsuperoxyd und Salzsäure mit Aether vermischt, dann Chromsäure hinzusetzt und umschüttelt. Der Aether löst dann die blaue Säure auf und scheidet sich damit ab. Die Aetherlösung kann durch Verdunsten concentrirt werden, aber bei einer gewissen Concentration geht Sauerstoffgas weg, während Chromsäure zurückbleibt. Barreswill glaubt, dass die blaue Säure = $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Cr}}$ sei. Durch Alkalien wird sie zersetzt. Ammoniak und die vegetabilischen Salzbasen können damit in Aether oder in Alkohol vereinigt wer-

*) Poggend. Ann. LIX, p. 621.

den, aber nicht dauerhaft. Chinin gibt die am längsten bestehende Verbindung.

Vanadin.

Kersten *) hat Vanadin in einem armen Eisenerz von Maxen bei Pirna in Sachsen gefunden, welches die Bildung einer Art mit der Schlacke ausfliessenden Rohsteins in dem Hohofen der Friedrich-Augusthütte im Plauischen Grunde veranlasst. Diese Rohsteinmasse besteht hauptsächlich aus Schwefeleisen, aber sie enthält 0,15 Proc. Vanadin und 0,43 Proc. Chrom.

Ficinus **) hat das Vanadin im Serpentin von Zöblitz gefunden und daraus ausgezogen. Die Quantität ist nicht gross. Er vermuthet, dass das, was man für Chrom im Serpentin gehalten hat, Vanadin sein könne.

Diese Angabe ist von Vogel ***) widerlegt worden, welcher nichts anderes als Chrom erhalten hat. Dieselben von Ficinus's Angabe abweichende Resultate habe ich auch von zwei anderen deutschen Chemikern mitgetheilt erhalten.

Elektropositive Metalle. Cerium, Lanthan und Didym.

L. L. Bonaparte †) hat angegeben, dass eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Ceroxyd, die mit salpetersaurem Didymoxyd verunreinigt ist, beim Vermischen mit einer gesättigten Lösung von Valeriansäure in Wasser einen hellgelben Niederschlag von valeriansaurem Ceroxyd gibt, der nach dem Glühen ein gelbes Ceroxyd zurücklässt, welches rein ist. Valeriansaures Alkali fällt auch das Didymsalz.

*) Poggend. Ann. LIX, 129.

**) Journ. für pract. Ch. XXIX, 491.

***) Das. XXX, 474.

†) Das. p. 269.

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das chromsaure Bleioxyd vollkommen.

Löst man die Chromsäure in kleinen Portionen nach einander in concentrirter Schwefelsäure auf, so schlägt sich zuletzt eine gelbbraune Verbindung daraus nieder, worauf die Säure wenig Chromsäure noch aufgelöst enthält. Bei + 250° löst sie sich in der Säure, aber sie fällt beim Erkalten daraus wieder nieder. Man erhält sie auch aus Chromsäure mit wasserfreier Schwefelsäure. Schrötter konnte sie nicht frei von überschüssiger Schwefelsäure erhalten, aber er hält sie für $\ddot{Cr}\dddot{S}^5$.

Barreswill *) hat gefunden, dass eine Lösung der Chromsäure beim Vermischen mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, die das 10 bis 15fache Volum der Lösung an Sauerstoffgas geben kann, tief indigoblau wird, worauf es aber sehr bald Sauerstoffgas weg zu geben anfängt und die frühere Farbe wiederkehrt. Am besten erhält man die blaue Säure, wenn man Bariumsuperoxyd und Salzsäure mit Aether vermischt, dann Chromsäure hinzusetzt und umschüttelt. Der Aether löst dann die blaue Säure auf und scheidet sich damit ab. Die Aetherlösung kann durch Verdunsten concentrirt werden, aber bei einer gewissen Concentration geht Sauerstoffgas weg, während Chromsäure zurückbleibt. Barreswill glaubt, dass die blaue Säure = $\overset{\cdots\cdots\cdot}{Cr}$ sei. Durch Alkalien wird sie zersetzt. Ammoniak und die vegetabilischen Salzbasen können damit in Aether oder in Alkohol vereinigt wer-

*) Poggend. Ann. LIX, p. 621.

den, aber nicht dauerhaft. Chinin gibt die am längsten bestehende Verbindung.

Vanadin.

Kersten *) hat Vanadin in einem armen Eisenerz von Maxen bei Pirna in Sachsen gefunden, welches die Bildung einer Art mit der Schlacke ausfliessenden Rohsteins in dem Hohofen der Friedrich-Augusthütte im Planischen Grunde veranlasst. Diese Rohsteinmasse besteht hauptsächlich aus Schwefeleisen, aber sie enthält 0,15 Proc. Vanadin und 0,13 Proc. Chrom.

Ficinus **) hat das Vanadin im Serpentin von Zöblitz gefunden und daraus ausgezogen. Die Quantität ist nicht gross. Er vermuthet, dass das, was man für Chrom im Serpentin gehalten hat, Vanadin sein könne.

Diese Angabe ist von Vogel ***) widerlegt worden, welcher nichts anderes als Chrom erhalten hat. Dieselben von Ficinus's Angabe abweichende Resultate habe ich auch von zwei anderen deutschen Chemikern mitgetheilt erhalten.

Elektropositive Metalle. Cerium, Lanthan und Didym.

L. L. Bonaparte †) hat angegeben, dass eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Ceroxyd, die mit salpetersaurem Didymoxyd verunreinigt ist, beim Vermischen mit einer gesättigten Lösung von Valeriansäure in Wasser einen hellgelben Niederschlag von valeriansaurem Ceroxyd gibt, der nach dem Glühen ein gelbes Ceroxyd zurücklässt, welches rein ist. Valeriansaures Alkali fällt auch das Didymsalz.

---

*) Poggend. Ann. LIX, 129.

**) Journ. für pract. Ch. XXIX, 491.

***) Das. XXX, 474.

†) Das. p. 269.

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das chromsaure Bleioxyd vollkommen.

Löst man die Chromsäure in kleinen Portionen nach einander in concentrirter Schwefelsäure auf, so schlägt sich zuletzt eine gelbbraune Verbindung daraus nieder, worauf die Säure wenig Chromsäure noch aufgelöst enthält. Bei + 250° löst sie sich in der Säure, aber sie fällt beim Erkalten daraus wieder nieder. Man erhält sie auch aus Chromsäure mit wasserfreier Schwefelsäure. Schrötter konnte sie nicht frei von überschüssiger Schwefelsäure erhalten, aber er hält sie für $\ddot{C}r\,S^3$.

Barreswill *) hat gefunden, dass eine Lösung der Chromsäure beim Vermischen mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, die das 10 bis 15fache Volum der Lösung an Sauerstoffgas geben kann, tief indigoblau wird, worauf es aber sehr bald Sauerstoffgas weg zu geben anfängt und die frühere Farbe wiederkehrt. Am besten erhält man die blaue Säure, wenn man Bariumsuperoxyd und Salzsäure mit Aether vermischt, dann Chromsäure hinzusetzt und umschüttelt. Der Aether löst dann die blaue Säure auf und scheidet sich damit ab. Die Aetherlösung kann durch Verdunsten concentrirt werden, aber bei einer gewissen Concentration geht Sauerstoffgas weg, während Chromsäure zurückbleibt. Barreswill glaubt, dass die blaue Säure = $\dddot{C}r$ sei. Durch Alkalien wird sie zersetzt. Ammoniak und die vegetabilischen Salzbasen können damit in Aether oder in Alkohol vereinigt wer-

*) Poggend. Ann. LIX, p. 621.

den, aber nicht dauerhaft. Chinin gibt die am längsten bestehende Verbindung.

Vanadin.

Kersten *) hat Vanadin in einem armen Eisenerz von Maxen bei Pirna in Sachsen gefunden, welches die Bildung einer Art mit der Schlacke ausfliessenden Rohsteins in dem Hohofen der Friedrich-Augusthütte im Planischen Grunde veranlasst. Diese Rohsteinmasse besteht hauptsächlich aus Schwefeleisen, aber sie enthält 0,15 Proc. Vanadin und 0,13 Proc. Chrom.

Ficinus **) hat das Vanadin im Serpentin von Zöblitz gefunden und daraus ausgezogen. Die Quantität ist nicht gross. Er vermuthet, dass das, was man für Chrom im Serpentin gehalten hat, Vanadin sein könne.

Diese Angabe ist von Vogel ***) widerlegt worden, welcher nichts anderes als Chrom erhalten hat. Dieselben von Ficinus's Angabe abweichende Resultate habe ich auch von zwei anderen deutschen Chemikern mitgetheilt erhalten.

Elektropositive Metalle. Cerium, Lanthan und Didym.

L. L. Bonaparte †) hat angegeben, dass eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Ceroxyd, die mit salpetersaurem Didymoxyd verunreinigt ist, beim Vermischen mit einer gesättigten Lösung von Valeriansäure in Wasser einen hellgelben Niederschlag von valeriansaurem Ceroxyd gibt, der nach dem Glühen ein gelbes Ceroxyd zurücklässt, welches rein ist. Valeriansaures Alkali fällt auch das Didymsalz.

---

*) Poggend. Ann. LIX, 129.

**) Journ. für pract. Ch. XXIX, 491.

***) Das. XXX, 474.

†) Das. p. 269.

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das chromsaure Bleioxyd vollkommen.

Löst man die Chromsäure in kleinen Portionen nach einander in concentrirter Schwefelsäure auf, so schlägt sich zuletzt eine gelbbraune Verbindung daraus nieder, worauf die Säure wenig Chromsäure noch aufgelöst enthält. Bei + 250° löst sie sich in der Säure, aber sie fällt beim Erkalten daraus wieder nieder. Man erhält sie auch aus Chromsäure mit wasserfreier Schwefelsäure. Schrötter konnte sie nicht frei von überschüssiger Schwefelsäure erhalten, aber er hält sie für $\ddot{Cr}S^3$.

Barreswill *) hat gefunden, dass eine Lösung der Chromsäure beim Vermischen mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, die das 10 bis 15fache Volum der Lösung an Sauerstoffgas geben kann, tief indigoblau wird, worauf es aber sehr bald Sauerstoffgas weg zu geben anfängt und die frühere Farbe wiederkehrt. Am besten erhält man die blaue Säure, wenn man Bariumsuperoxyd und Salzsäure mit Aether vermischt, dann Chromsäure hinzusetzt und umschüttelt. Der Aether löst dann die blaue Säure auf und scheidet sich damit ab. Die Aetherlösung kann durch Verdunsten concentrirt werden, aber bei einer gewissen Concentration geht Sauerstoffgas weg, während Chromsäure zurückbleibt. Barreswill glaubt, dass die blaue Säure = $\dddot{Cr}$ sei. Durch Alkalien wird sie zersetzt. Ammoniak und die vegetabilischen Salzbasen können damit in Aether oder in Alkohol vereinigt wer-

*) Poggend. Ann. LIX, p. 621.

den, aber nicht dauerhaft. Chinin gibt die am längsten bestehende Verbindung.

Vanadin.

Kersten *) hat Vanadin in einem armen Eisenerz von Maxen bei Pirna in Sachsen gefunden, welches die Bildung einer Art mit der Schlacke ausfliessenden Rohsteins in dem Hohofen der Friedrich-Augusthütte im Plauischen Grunde veranlasst. Diese Rohsteinmasse besteht hauptsächlich aus Schwefeleisen, aber sie enthält 0,15 Proc. Vanadin und 0,13 Proc. Chrom.

Ficinus **) hat das Vanadin im Serpentin von Zöblitz gefunden und daraus ausgezogen. Die Quantität ist nicht gross. Er vermuthet, dass das, was man für Chrom im Serpentin gehalten hat, Vanadin sein könne.

Diese Angabe ist von Vogel ***) widerlegt worden, welcher nichts anderes als Chrom erhalten hat. Dieselben von Ficinus's Angabe abweichende Resultate habe ich auch von zwei anderen deutschen Chemikern mitgetheilt erhalten.

Elektropositive Metalle. Cerium, Lanthan und Didym.

L. L. Bonaparte †) hat angegeben, dass eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Ceroxydul, die mit salpetersaurem Didymoxyd verunreinigt ist, beim Vermischen mit einer gesättigten Lösung von Valeriansäure in Wasser einen hellgelben Niederschlag von valeriansaurem Ceroxyd gibt, der nach dem Glühen ein gelbes Ceroxyd zurücklässt, welches rein ist. Valeriansaures Alkali fällt auch das Didymsalz.

*) Poggend. Ann. LIX, 129.

**) Journ. für pract. Ch. XXIX, 491.

***) Das. XXX, 474.

†) Das. p. 269.

Mosander*) hat diese Versuche wiederholt und gefunden, dass das Didymsalz zwar grösstentheils in der Lösung zurückbleibt, dass aber das gefällte Salz nicht absolut frei davon ist, und dass wenn dasselbe, wie es gewöhnlich stattfindet mit dem geglüheten Ceroxyd, welches mit verdünnter Salpetersäure behandelt worden ist, Lanthanoxyd enthält, auch valeriansaures Lanthanoxyd mit dem Ceroxydsalze niederfällt, so dass diese Reinigungsmethode des Ceroxyds denselben Fehler hat, wie alle anderen, dass sie also nicht vollkommen ist. R. Hermann hat auch einige Versuche angestellt, um Ceroxydul und Ceroxyd rein zu bekommen, aber da er dabei die Existenz von Didymoxyd in Abrede stellt, indem er dasselbe für einen Irrthum hält, der von vorhandenem Manganoxyd entstanden sei, so scheinen seine Versuche nicht mit der Sorgfalt und Aufmerksamkeit ausgeführt worden zu sein, welche billig zu fordern sind, daher ich sie übergehe. Dasselbe ist auch der Fall mit seinen Versuchen über das Lanthanoxyd und mehrere Verbindungen desselben. Es lohnt nicht der Mühe, die Zahlenverhältnisse abzuschreiben, aus denen es deutlich ist, dass sie nicht richtig sein können, da sie aus Versuchen mit Stoffen abgeleitet worden sind, welche nicht bis zur völligen Reinheit gebracht worden waren. Ich halte mich zu diesem Schluss aus dem Grunde berechtigt, weil Mosander, welcher das Lanthanoxyd reiner als irgend ein Anderer gehabt hat, das Atomgewicht zu ungefähr 680 angibt, während Hermann

*) Journ. f. pr. Chem. XXX, 184 und 197.

dasselbe = 700 gefunden hat und angibt, dass die Salze davon rosenroth seien.

Uran, Atomgewicht desselben.

Ueber das Atomgewicht des Urans sind neue Versuche von Rammelsberg *) angestellt worden. Diese Versuche sind mit vieler Sorgfalt ausgeführt und mehrere Verbindungen des Urans dazu angewandt worden, aber leider ist das Resultat derselben so wenig befriedigend, dass man wohl einsieht, dass die Körper, von welchen die Analysen ausgingen, schwerlich von der Natur waren, um, ungeachtet aller Bemühungen, völlig genaue Resultate geben zu können. Es werden 12 verschiedene Atomzahlen angeführt von denen die niedrigste = 580,4 und die höchste = 736,2 ist. Rammelsberg glaubt daher, dass keine einzige das Entscheidungsrecht besitze und dass es deshalb am besten sei, die von Peligot angenommene Zahl 750 zu wählen. Diese Wahl ist nach meiner Meinung aus zwei Gründen nicht gut, 1) weil sich keine einzige aus Rammelsberg's Versuchen derselben nähert, und 2) weil sie von Peligot ausdrücklich gewählt worden ist, um eine Zahl zu erhalten, die ein gerades Multiplum vom Aequivalentgewicht des Wasserstoffs ist. Ich führte im letzten Jahresberichte S. 137. an, dass Ebelmen 742,875 und v. Wertheim 740,512 gefunden hätten, welche sich beide der höchsten von den Zahlen nähern, die Rammelsberg selbst fand.

Bei den Forschungen, welche bis jetzt zur Auffindung des Atomgewichts für dieses Metall angestellt worden sind, scheinen mir die Schwie-

*) Poggend. Ann. LIX, p. 1.

rigkeiten offenbar darin zu liegen, dass man zur Basis der Versuche entweder das Oxydul oder das Oxydoxydul gewählt hat, die so schwierig auf einem fixen Sauerstoffgehalte zu bekommen sind, indem beide beim Erkalten mehr Sauerstoff absorbiren, oder auch Salze, in welchen Uranoxyd die Basis ist, und welche durch Glühen nicht wasserfrei gemacht werden können. Mir will es scheinen, dass sich uransaure Salze, die mit 2, 3 und vielleicht 6 Atomen Uransäure das Glühen vertragen, weit besser dazu eignen, besonders die Salze von Basen, welche bei der Reduction der Säure durch Wasserstoffgas zu Oxydul kein Wasser binden, z. B. uransaure Talkerde; aber so viel ich weiss, ist dies noch nicht versucht worden.

Uranoxydhydrat.

Malaguti *) hat folgende Bereitungsmethode des Uranoxydhydrats angegeben. Man löst neutrales salpetersaures Uranoxyd in wenigem wasserfreiem Alkohol auf und verdunstet die Lösung in so gelinder Wärme, dass sie nicht zum Sieden kommt. Sobald sie dann auf einem gewissen Concentrationsgrad gekommen ist, fängt der Alkohol mit Heftigkeit an, auf die Zusammensetzung der Salpetersäure einzuwirken, es entwickeln sich salpetrige Säure, salpetrigsaures Aethyloxyd, Aldehyd und Ameisensäure, worauf eine orangegelbe aufgeblähte Masse zurückbleibt, welche beim Behandeln mit siedendem Wasser $\dot{H}\dddot{\bar{U}}$ zurücklässt.

Ich habe gefunden, dass der Alkohol bei diesem Versuche ein ganz unnöthiger Zusatz ist. Ich erhitzte salpetersaures Uranoxyd in einem be-

*) Journ. f. pract. Ch. XXIX, 231.

deckten Glase auf der Sandkapelle, so lange noch eine Entwickelung von Salpetersäure bemerkt werden konnte. Die zurückbleibende Masse war ein basisches Salz, welches Wasser gelb färbte, und welches wiederholt mit neuem Wasser gekocht wurde, bis dieses nichts mehr davon auflöste. Dabei blieb ein schön gelbes Hydrat zurück, welches beim Glühen Wasser und ein wenig Sauerstoffgas gab, aber keine Spur von Salpetersäure oder salpetriger Säure. Der Process besteht darin, dass sich beim Erhitzen ein unlösliches basisches Salz bildet, welches durch Wasser im Sieden zersetzt wird in Hydrat und in ein lösliches weniger basisches Salz. Dieses Salz ist schwer löslich in Wasser und setzt sich während des Verdunstens in Gestalt einer durchscheinenden, gelben, amorphen Kruste am Glase ab, ohne dass sich selbst bis zum letzten Tropfen etwas Krystallinisches zeigt, auch wenn man die Lösung freiwillig eintrocknen lässt.

Eisen. Atomgewicht desselben.

Das Atomgewicht des Eisens ist Gegenstand neuer Untersuchungen gewesen. Die erste genauere Bestimmung der Zusammensetzung des Eisens wurde von mir 1809 gemacht und in den Afh. i Fysik, Kemi und Mineralogi, III, 218 beschrieben. Ich löste Stahldraht und Nageleisen nach gehöriger Reinigung ihrer Oberfläche in Salzsäure, verbrannte das dabei sich entwickelnde Wasserstoffgas in Sauerstoffgas, fällte die gebildete Kohlensäure mit Kalkwasser, und berechnete danach die Quantität von Kohlenstoff im Eisen. Andere Proben wurden in Salpetersäure aufgelöst und die Lösungen theils bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand geglüht, theils wur-

den sie mit Ammoniak niedergeschlagen und der Niederschlag geglüht. Nach dem Abziehen des Gewichts vom Kohlenstoff fiel die Zusammensetzung des Eisenoxyds nach einer Mittelzahl zu 69,34 Eisen und 30,66 Sauerstoff aus. Bei diesen Versuchen blieb ein wenig Kieselsäure ungelöst zurück, deren Gewicht bestimmt wurde, das aber so gering war, dass eine besondere Abrechnung das Resultat nicht innerhalb des gefundenen Maximums und Minimums abänderte, und also als zu vernachlässigen angesehen wurde. Ich wusste damals nicht, dass sich bei der Auflösung eines kieselhaltigen Eisens auch lösliche Kieselsäure bildet, dass sie also auch in dem aufgelösten Eisenoxyd enthalten sei, und überhaupt kannte man damals noch nicht die Zusammensetzung und die verschiedenen isomerischen Modifikationen der Kieselsäure, bis erst 15 Jahre nachher diese Verhältnisse bei der Darstellung von reducirtem Kiesel aufgeklärt wurden. Inzwischen hatte das Resultat dieser Versuche eine neue Bestätigung durch Magnus *) erhalten, welcher einen Versuch anstellte, um den Gehalt an Sauerstoff im Eisenoxyd durch Reduction mit Wasserstoffgas zu bestimmen, bei einer Temperatur, die ungefähr den Siedepunkt des Quecksilbers erreichte, und wodurch derselbe fand, dass 100 Theile Eisenoxyd 30,671 Sauerstoff an Gewicht verloren. Kurz darauf erklärte Stromeyer **) in einer Schrift, welche zum Zweck hatte, andere Theile von Magnus's Versuchen (nämlich die Angabe, dass das

*) Poggend. Ann. III, 84.

**) Das. VI, 473.

durch Wasserstoffgas völlig reducirte Eisen unter gewissen Umständen pyrophorisch erhalten werde) zu widerlegen, dass er im Eisenoxyd nicht mehr als 30,15 Proc. Sauerstoff gefunden habe. Stromeyer hatte beweisbar in der Beziehung Unrecht, worin er seinen Gegner widerlegen wollte, und man schenkte wahrscheinlich aus diesem Grunde auch seiner Analyse des Eisenoxyds, die er auch nur im Vorbeigehen aufführte, kein grösseres Vertrauen.

Im Verlauf des verflossenen Jahrs publicirte Wackenroder *) die Versuche, welche er unter Stromeyers Leitung für die eben angeführte Angabe ausgeführt hatte, mit dem Hinzufügen mehrerer anderer, von ihm selbst auf eigne Hand angestellter. Er hat 5 Versuche durch Reduction des Eisenoxyds mit Wasserstoffgas gemackt, und diese gaben ihm im Minimum 30,01 und im Maximum 30,38 Proc. Sauerstoff. Wackenroder zieht aus diesen Versuchen keinen anderen Schluss, als dass das Atomgewicht des Eisens wohl einer Revision bedürfe, aber er glaubt, dass das Eisen aus dem hierzu aus Zink und Schwefelsäure dargestellten Wasserstoffgase, indem er auf die Reinigung desselben keine besondere Sorgfalt verwandt habe, wohl etwas aufgenommen und dadurch eine Verminderung des Reductionsverlustes veranlasst haben könne.

Wackenroders Meinung schien mir Berücksichtigung zu verdienen und sie veranlasste mich, L. Svanberg aufzufordern, das Atomgewicht des Eisens einer gründlichen Revision

*) Archiv d. Pharm. XXXV, 279. XXXVI, 22.

zu unterwerfen. Derselbe hat sie unter Beihülfe von Norlin ausgeführt, und dadurch hat es sich bestätigt, dass Stromeyer's Versuche der Wahrheit näher gewesen sind, als wir vermuthet hatten.

Svanberg und Norlin haben ihre Versuche theils durch Oxydation des Eisens mit Salpetersäure und theils durch Reduction des Eisenoxyds mit Wasserstoffgas ausgeführt.

Bei den Oxydationsversuchen glauben sie gefunden zu haben, dass durch Verdunsten der Lösung im Platintiegel, Eintrocknen und Glühen des Oxyds immer ein zu hohes Atomgewicht erhalten werde, was sie dem Umstande zuschreiben, dass das Platin das Eisen disponire, an den Berührungspunkten ein wenig Sauerstoff zu verlieren. Sie zogen es daher vor, die Lösungen in Glaskolben zu machen, die vorher gewogen worden waren. Darin wurde die Lösung eingetrocknet und das trockne Salz geglüht, bis daraus alle Salpetersäure ausgetrieben worden war. Auf diese Weise wurden 7 Versuche ausgeführt, von denen der niedrigste das Atomgewicht des Eisens = 348,720 und der höchste = 349,523 gab.

Die Reductionsversuche geschahen mit reinem Eisenoxyd und Wasserstoffgas, welches durch eine Lösung von Bleioxyd in kaustischem Kali und darauf über geschmolzenes Chlorcalcium geleitet worden war. Hier wurden ebenfalls 7 Versuche ausgeführt; der niedrigste gab das Atomgewicht = 350,093 und der höchste = 350,828. Die Mittelzahl der ersteren ist = 349,104 und die der letzteren = 350,514. Die Mittelzahl von allen 14 Versuchen ist = 349,809, welche sie als das Atomgewicht annehmen, woraus folgt, dass

das Eisenoxydul 22,2136 und das Eisenoxyd = 30,0414 Proc. Sauerstoff enthält.

Das aus meinen Versuchen abgeleitete Atomgewicht war 339,205. Zwischen diesem und dem neuen findet ein Unterschied von fast 10 statt, den ich für zu gross hielt, als dass er der vorhandenen Kieselsäure zugeschrieben werden könnte, und ich sah mich daher aufgefordert, das angegebene Resultat durch eigne Versuche zu prüfen. Ich hatte Eisen, welches bei älteren Versuchen auf die Weise erhalten worden war, dass kleine Stücke von Stabeisen mit metallfreiem Glas und viel Eisenoxydoxydul gemengt und das ganze in einem bedeckten Tiegel in einem Gussstahl-Ofen mit Coaks-Feuer niedergeschmolzen wurde, wodurch Kiesel und Kohlenstoff auf Kosten des Eisenoxyds verbrannten und ein von Kiesel und Kohlenstoff so freies Eisen zurückliessen, als es zu erhalten möglich ist. Dieses Eisen, welches auf der Oberfläche völlig rein und metallisch war, wurde kalt in reiner und mit so viel Wasser verdünnter Salpetersäure aufgelöst, dass dabei keine sichtbare Gasentwickelung stattfand, und die erhaltene Lösung in einem gewogenen Platintiegel bis zur Trockne verdunstet. Dann wurde der Tiegel in ein für denselben in einer vierseitigen Eisenplatte rund ausgedrehtes Loch so eingesetzt, dass er bis auf 1 Linie unter dem Deckel hineinpasste, und dass die Seiten der Eisenplatte 7½ Zoll weit überstanden, worauf der Tiegel mit darauf gelegtem Deckel über einer Lampenflamme vorsichtig bis zum völligen Glühen erhitzt wurde. Dies geschah, um das Eindringen des von der Lampenflamme aufsteigenden Luftstroms in den

Tiegel zu verhindern. Durch neues Glühen blieb das Gewicht des Oxyds unverändert. Ich stellte zwei Versuche an, von denen einer das Atomgewicht des Eisens = 350,27 und der andere = 350,369 gab. Beide fallen also innerhalb des Maximums und Minimums von Svanberg's und Norlin's Reductionsversuche. Wenn der Tiegel ohne die Eisenplatte mit breitem Rande im der Flamme geglüht wurde, so verlor das Oxyd im Gewicht und dann wurde das Atomgewicht viel höher erhalten; aber wenn das Oxyd hierauf mit Säure durchfeuchtet, diese davon wieder verdunstet und der Rückstand im Platintiegel nach dem Einsetzen in die Eisenplatte geglüht wurde, so erhielt es sein früheres Gewicht wieder. Der Tiegel war nicht angegriffen worden, sondern nach dem Auflösen des Oxyds eben so glänzend wie vorher und kein Stäubchen von dem Oxyd haftete an der Spitze einer magnetisirten Klinge. Ich lege keinen Werth darauf, nach diesen Bestimmungen das von Svanberg und Norlin gefundene Atomgewicht zu verändern, indem dies der Wahrheit hinreichend nahe kommt. Ich löste nun ein Stück von einer Eisenplatte, welche zu Skebo verfertigt worden war, in Salpetersäure auf, filtrirte ein ungelöstes braunes Pulver (Hatchett's Gerbstoff und Kieselsäure) ab, untersuchte die Lösung nach gewöhnlicher Art auf einem Gehalt an aufgelöster Kieselsäure, und fand von dieser so viel darin, um ganz hinreichend das niedrigere Atomgewicht zu erklären, welches ich bei meinen früheren Versuchen erhalten hatte.

Eisensäure. Kopp führt in seiner vortrefflichen Geschichte der Chemie an, dass Georg Ernst Stahl eisen-

saures Kali hervorgebracht habe, aber ohne die Natur desselben zu erkennen, und ich habe in Ekeberg's Abhandlung über die Eigenschaften der Yttererde folgende Stelle gefunden: „Ich habe gefunden, dass Eisen allein seiner Auflösung in kaustischer Lauge die schönste Purpurfarbe ertheilen kann, wenn nämlich Glühen vorangegangen ist" *). Es ist merkwürdig, wie so manche Beobachtung, welche so früh kommt, dass die Wissenschaft ihren richtigen Werth nicht einsieht, so aus der allgemeinen Sammlung von Thatsachen ganz verschwindet, dass sie erst lange Zeit nachher auf's Neue entdeckt werden muss. Wären zu Ekeberg's Zeit die Mangansäuren bekannt gewesen, so würde seine Erfahrung sogleich ihre Frucht getragen haben.

Ueber die Eisensäure sind mehrere Arbeiten mitgetheilt worden. Wackenroder **) findet eine leichte Bereitungsmethode des eisensauren Kali's darin, dass man ein inniges Gemenge von 12 Grammen trocknen Salpeters und 6 Gram. der feinsten Eisenfeile auf ein Mal in einen grösseren Tiegel wirft, der vorher bis auf 2 Zoll Höhe vom Boden zum Glühen erhitzt worden ist. Die Masse geräth nach einigen Augenblicken in eine sehr lebhafte Verpuffung, bei der sie nicht schmilzt, sondern sich nur aufbläht. Man nimmt sie dann sogleich mit einem eisernen Löffel heraus. Sie ist grünlich grau und kann in einer trocknen Flasche aufbewahrt werden; in aufgelöster Form zersetzt sie sich dagegen sehr schnell, indem sich

*) K. V. Acad. Nya Handl. för 1802, 1 Quartalet. p. 76.

**) Archiv d. Pharm. XXXIII, 41.

das darin enthaltene salpetrigsaure Kali auf Kosten der Eisensäure in salpetersaures Kali verwandelt. Besser erhält man das eisensaure Kali in Auflösung, wenn man eine Lösung von 1 Theil Kali in $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser mit ein wenig Eisenchlorid vermischt, und in das Gemenge von Alkali und Eisenoxydhydrat unter fortwährendem Umrühren Chlorgas einleitet, bis sich das Eisenoxyd aufgelöst hat. Sättigt man dabei nicht alles Kali, so erhält sich diese Auflösung sehr gut, und sie kann auch mit Wasser verdünnt werden. Die concentrirte Lösung ist so schön dunkelkirschroth, dass sie in Masse undurchsichtig ist; verdünnter ist sie schön amethystroth, nicht unähnlich der des übermangansauren Kali's.

Wackenroder fand, dass sie durch Wasserstoffsulfid in eine grüne Lösung von Kaliumsulfo-Ferrat verwandelt wird, dass sie mit Chlorbarium und mit Chlormagnesium rosenrothe Niederschläge gibt, in welchen aber die Eisensäure wenige Augenblicke nachher zersetzt wird.

Walz *) hat eisensaures Kali erhalten, als er Kali mit Jod im geringen Ueberschuss sättigte, die Lösung verdunstete und den Rückstand in einem eisernen Gefässe bis zur Zerstörung des jodsauren Kali's glühete. Die Salzmasse löste sich dann in Wasser mit rother Farbe auf.

H. Rose **) hat das eisensaure Kali ausführlich studirt und ausserdem die Zusammensetzung der Eisensäure bestimmt. Das Salz dazu bereitete er auf folgende Weise: Er wandte eine höchst

*) Jahrb. für pract. Pharmac. V, 344.

**) Poggend. Ann. LIX, 315.

concentrirte Lösung von Kalihydrat an, goss dieselbe theils in einen Glasbecher und theils in einen schmaleren Becher von unglasirtem Porcellan, stellte diesen in den ersteren, so dass die Flüssigkeit in beiden gleich hoch stand. Der äussere Becher wurde in mit Eis gemengtes Wasser gestellt, und in beide ein blanker Streifen von englischem Gusseisen eingeführt, von denen der, welcher in dem inneren Becher stand, mit dem positiven Pole einer 6paarigen Grove'schen Säule verbunden wurde. Die Säule wurde 24 Stunden lang in Wirksamkeit gelassen. Wird der Versuch längere Zeit fortgesetzt, z. B. 28 Stunden, so bildet sich immer auch ein wenig Eisenoxyd, und auf dem Gusseisen setzen sich mikroscopische Krystalle von eisensaurem Kali ab. Dann wurde der innere Cylinder herausgezogen, und in dem äusseren befand sich die Lösung von eisensaurem Kali, bis zur Undurchsichtigkeit dunkel kirschroth gefärbt. Dieselbe verträgt in diesem concentrirten Zustande das Kochen. Sie kann nicht mit reinem Wasser verdünnt werden, indem sie dadurch zersetzt wird; aber wenn man sie mit Lösungen von Salzen verdünnt, so erhält sie sich besser. Gesättigte Lösungen von Kalisalzen mit unorganischen Säuren und von Chlorkalium, so wie auch von kohlensaurem, salpetersaurem und borsaurem Natron, wirken wenig zersetzend darauf ein. Eine Lösung von Chlornatrium veranlasst dagegen eine allmälige Abscheidung von Eisenoxyd. Mit einer Lösung von Chlorkalium verdünntes eisensaures Kali kann selbst durch Papier filtrirt werden, ohne dass es sich sogleich zersetzt, wiewohl sich nachher Eisen-

oxyd rascher anfängt daraus abzusetzen, wie aus der nicht filtrirten Flüssigkeit. Wenn das Gusseisen Mangan enthalten hatte, so wird die Flüssigkeit, nachdem sich die Eisensäure zersetzt hat, grün von mangansaurem Kali. Salze von Ammoniak, Salze welche Oxydule oder niedrigere Säurestufen enthalten, Säuren mit zusammengesetztem Radical und organische Stoffe im Allgemeinen zerstören die Eisensäure und scheiden daraus Eisenoxyd mehr oder weniger rasch ab. Weinsäure, Traubensäure, Zucker und Albumin zersetzen die Eisensäure, aber es schlägt sich dabei kein Eisenoxyd nieder, weil die Verbindung dieser Körper mit Eisenoxyd in dem überschüssigen Kali auflöslich ist.

Die concentrirte Lösung färbt sich durch eingeleitetes Wasserstoffsulfid schwarz, ohne dass sich etwas daraus niederschlägt. Dies ist Kalium-Sulfoferrat. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Flüssigkeit tief grün, und die Verdünnung kann bedeutend geschehen, ehe die grüne Farbe verschwindet. Sowohl die concentrirte als auch die verdünnte Flüssigkeit erhalten sich in der Luft ziemlich gut. Die concentrirte Lösung zersetzt sich beim fortgesetzten Sieden, indem sich schwarzes Schwefeleisen daraus absetzt, aber die verdünnte verändert sich durch Sieden in keiner anderen Weise, als dass sie, so lange sie heiss ist, braun aussieht, aber sie nimmt die grüne Farbe beim Erkalten wieder an.

Rose analysirte das eisensaure Kali auf die Weise, dass er Eisenoxyd durch eingeleitete schweflige Säure daraus abschied, welche sich auf Kosten der Eisensäure in Schwefelsäure verwan-

delte, und dass er dann die relativen Quantitäten von Eisenoxyd und von neugebildeter Schwefelsäure bestimmte, wodurch er zu demselben Resultat gelangte, wie Fremy vor ihm in allgemeinen Ausdrücken angegeben hatte, nämlich dass sie $\dot{\dot{\dot{F}}}e$ sei und also das Eisen mit doppelt so viel Sauerstoff verbunden enthalte, wie im Eisenoxyd.

Denham Smith*) hat ebenfalls sowohl das eisensaure Kali als auch eisensaure Baryterde untersucht, hauptsächlich in der Absicht, die Säure zu analysiren, und auch er hat sie eben so zusammengesetzt gefunden, wie Fremy und Rose. Er kochte die Lösung von eisensaurem Kali und bestimmte die relative Quantität von Sauerstoffgas und von Eisenoxyd.

Das eisensaure Kali, welches durch ein einstündiges gutes Glühen von 1 Theil feiner Eisenfeile und 4 Th. Salpeter erhalten wird, und welches sich in Auflösung so leicht zersetzt, fand er beständiger, wenn in die frisch bereitete Lösung Chlorgas eingeleitet wurde, indem sich dadurch die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydirt und dann nicht mehr die Eisensäure reducirt. Aus dieser Lösung fällt Chlorbarium eisensaure Baryterde mit dunkel carmoisinrother Farbe. Sie lässt sich, wenn Kohlensäure abgehalten wird, waschen und bei + 100° trocknen. Sie enthält chemisch gebundenes Wasser, welches in einer gewissen Temperatur daraus abgeschieden werden kann, ohne dass sich Sauerstoffgas daraus entwickelt, wobei sie eine grünliche Farbe bekommt. In strenger Glühhitze gibt sie die Hälfte ihres Sauerstoffs

*) Phil. Mag. XXIII, 217.

gasförmig ab, indem sie basisch und hellgrau gefärbt wird. Beim Auflösen in Säuren entwickelt sich sogleich Sauerstoffgas. Das graue basische Salz, welches durch Glühen gebildet wird, gibt die andere Hälfte des Sauerstoffs beim Auflösen in Salpetersäure gasförmig ab. Das neutrale Salz ist $= \dot{Ba}\dddot{Fe} + \dot{H}$, und enthält 6,42 Proc. Wasser.

Zink. Atomgewicht desselben.

Ueber das Atomgewicht des Zinks sind mehrere Untersuchungen angestellt worden. Ich erwähnte im Jahresberichte 1843, S. 125, der Versuche, welche Jacquelin zur Bestimmung dieses Atomgewichts ausgeführt hat, und nach denen derselbe glaubt, dass das alte Atomgewicht = 403,226, welches aus Versuchen abgeleitet worden ist, die zuerst von Gay-Lussac und nachher von mir gemacht wurden, um Vieles zu niedrig sei, und dass es auf 414 erhöht werden müsse. Aber da seine ersten Versuche darüber viel zu wünschen übrig liessen, so hat er eine neue Untersuchung vorgenommen *). Da es nicht möglich ist, durch Destillation absolut bleifreies Zink zu bekommen, weil das Blei in dem Gase des Zinks abdunstet, so wandte er zu seinen Versuchen eine im Handel vorkommende Zinksorte an, die er analysirte und zusammengesetzt fand aus:

Zink	99,170
Blei	0,685
Eisen	0,142
Kohle	0,003
	100,000

Dasselbe wurde mit Salpetersäure oxydirt, das

*) Ann. de Ch. et de Phys. VII, 198.

Oxyd gewogen und von dem Product die fremden Bestandtheile abgerechnet, wodurch er seine frühere Zahl 414,0, als Mittelzahl aus seinen Versuchen, wieder bekam.

Darauf wurde das Atomgewicht des Zinks von Favre *) bestimmt, welcher darum nicht befriedigt war, weil Jacquelin's Zahl kein gerades Multiplum von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffs ist, und in Bezug auf diesen Umstand stellte er seine Versuche an, welche theils durch die Analyse des oxalsauren Zinkoxyds und theils durch Oxydation des Zinks auf Kosten von Wasser (die Methode ist noch nicht genau beschrieben worden) ausgeführt worden sind. Er fand nun, was er erwartete, dass das Atomgewicht des Zinks ein gerades Multiplum von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffs ist, nämlich = 412,5.

In Folge einer Aufforderung von mir unternahm Axel Erdmann **) eine neue Bestimmung des Atomgewichts vom Zink. Zu diesem Zweck bereitete derselbe metallisches Zink aus reinem Zinkoxyd mit Kohlenpulver, indem er dasselbe in einem Strom von reinem Wasserstoffgas destillirte. Das Zink wurde in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung verdunstet und das Salz vorsichtig eingetrocknet, bis es so viel Salpetersäure verloren hatte, dass es ohne Sieden geglüht werden konnte. Erdmann fand, dass salpetersaures Zinkoxyd auf Platin in derselben Art einwirkt, wie Salpeter, so dass das Platin an den Stellen bläulich ist, wo es mit dem Zinksalze

*) L'Institut, Nr. 517, p. 400.

**) Öfversigt af K. V. Akad. Förhandlingar. Nr. 1. p. 3.

in Berührung gewesen war, und einen Ueberzug von Zinkplatin enthielt. Die Versuche wurden daher in gewogenen Porcellantiegeln ausgeführt. Die Mittelzahl von 4 Versuchen, von denen der niedrigste 406,249 und der höchste 406,947 gab, wurde = 406,591.

Zwischen den alten und neuen Zahlen zeigen sich folgende Verschiedenheiten für:

	Zinkoxyd. alte.	neue.		Schwefelzink. alte.	neue.		Schwefelsaures Zinkoxyd. alte.	neue.
Zn	80,13	80,26	Zn	66,72	66,91	Żn	50,10	50,26
O	19,87	19,74	S	33,28	33,09	S̈	49,90	49,74.

Schwerlöslichkeit des Zinks in Schwefelsäure.

Mahier*) gibt an gefunden zu haben, dass das Zink, welches sich nach der Destillation schwerlöslich in verdünnter Schwefelsäure zeigt, was man gewöhnlich seiner Reinheit von anderen Metallen, besonders von Blei zugeschrieben hat, indem es durch deren Mitwirkung bei dem Auflösen elektropositiver werde, diese Eigenschaft in Folge einer mechanischen Disposition in seinen Molekülen habe, und dass es sogleich leichtlöslich wird, wenn man es hämmert oder selbst wenn man es nur in einem Mörser stösst.

Krystallisirtes Zinkoxydhydrat.

Malaguti und Sarzeau**) haben krystallisirtes Zinkoxydhydrat (welches jedoch schon vor ihnen von Becquerel erhalten und beschrieben worden ist) bekommen, als sie eine Lösung von Zinkoxydhydrat in Ammoniak in einem Exsiccator über kaustischem Kalk verdunsteten. Das Hydrat schoss in platten Warzen an, die aus feinen Nadeln zusammengewebt waren. Aus der Luft

*) Journ. de Ch. Medic. IX, 75.

**) Ann. de Ch. et de Phys. IX, 446.

nahm es Kohlensäure auf. Beim Erhitzen verlor es Wasser, ohne seine Form zu verlieren oder zu zerfallen.

Zinkoxyd-Kali.

Fremy *) hat angegeben, dass wenn man Zinkoxyd in einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali auflöst und die Lösung mit sehr wenig Alkohol versetzt, ein Salz in langen Nadeln daraus anschiesst, welches er als $\dot{K}\dot{Zn}^2$ betrachtet, und welches, wenn die Krystalle mit reinem Wasser behandelt werden, sich zersetzt in ein basisches Salz, welches aufgelöst wird, und in Zinkoxydhydrat, welches ungelöst zurückbleibt.

Krystallform des Zinns.

Miller **) gibt an, dass Zinn, wenn man einen schwachen elektrischen Strom mehrere Tage lang und mit einem Leiter ebenfalls von Zinn durch eine Auflösung von Zinnchlorür leitet, in regelmässigen Krystallen anschiesst, die dem pyramidalen System angehören und welche er abgebildet hat. Sie sind zuweilen hemitropisch.

Da Frankenheim ***) in seinem System der Krystalle angibt, dass er das Zinn bei der Reduction in niedrigeren Temperaturen stets in tesseralen Formen erhalten habe, so scheint das Zinn wohl dimorph sein zu können, was auch in Folge der beiden isomerischen Verhältnisse der Zinnsäure dürfte vermuthet werden können.

Zinnoxydul.

Fremy †) scheint eine neue isomerische Modification des Zinnoxyduls entdeckt zu haben.

---

*) Journ. de Pharm. et de Ch. III, 28.

**) Phil. Mag. XXII, 263.

***) Nova Acta Acad. Cur. XIX, 528.

†) Journ. de Pharm. III, 29.

Bekanntlich setzt eine Auflösung von Zinnoxydul in Kali beim Verdunsten metallisches Zinn ab, während zinnsaures Kali gebildet wird. Aber Fremy fand, dass wenn das Kali mit so viel Zinnoxydulhydrat gesättigt wird, als es auflösen kann, und wenn man dann die Lösung verdunstet, sich bei einer gewissen Concentration wasserfreies Zinnoxydul absetzt, und dass, wenn das Zinnoxydulhydrat mit weniger kaustischem Kali gekocht wird, als worin es sich auflösen kann, ein Augenblick stattfindet, wo sich das Oxydul rasch in eine unzählige Menge von kleinen, glänzenden, schwarzen und harten Krystallen verwandelt, welche wasserfreies Zinnoxydul sind. Wird dieses Oxydul dann bis zu ungefähr + 200° erhitzt, so entsteht darin eine Art heftiger Decrepitation, wobei sich die Krystalle theilen, aufschwellen und eine olivenfarbige Masse bilden, die vollkommen identisch ist mit dem Zinnoxydul, welches aus Zinnchlorür beim Kochen mit kaustischem Ammoniak niederfällt.

Vermischt man sehr wenig Zinnoxydulhydrat mit einer schwachen Lösung von Salmiak, und verdunstet alsdann die Flüssigkeit, bis sich der Salmiak daraus abzusetzen anfängt, so nimmt das Oxydulhydrat eine sehr schöne rothe Farbe an. Fremy hält dies für noch eine andere isomerische Modification, die es jedoch nicht zu sein scheint, indem es durch Reiben in einem Mörser sogleich die gewöhnliche Olivenfarbe des wasserfreien Oxyduls annimmt.

Bleioxyd. Behrens *) gibt an, krystallisirtes Bleioxyd

*) Journ. de Pharm. et de Ch. IV, 18.

erhalten zu haben, als er ein filtrirtes Gemisch von essigsaurem Bleioxyd und kaustischem Ammoniak dem Einfluss des unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt hatte, wodurch es in wenigen Stunden die Innenseite des Glases mit kleinen farblosen Krystallen überzog, welche in dem Maasse, als sie grösser wurden, eine gelbe oder gelbgraue Farbe bekommen. Diese Krystalle gaben, gleichwie Bleioxyd im Allgemeinen, ein röthliches Pulver. Wurde dagegen ein anderer Theil derselben Lösung in einem Keller im Dunkeln stehen gelassen, so schoss daraus überbasisches essigsaures Bleioxyd in Krystallen an.

Calvert*) hat rosenrothes krystallisirtes Bleioxyd erhalten, indem er Bleioxyd bis zur völligen Sättigung in einer siedenden Lauge vom kaustischem Natron, welche ungefähr 1,4 specif. Gewicht hatte, auflöste und die Lösung erkalten liess, wobei ein Theil des aufgelösten Oxyds daraus in rosenrothen Würfeln anschoss. Dieses Oxyd hatte ganz dieselbe Zusammensetzung wie das gewöhnliche. Bei + 400° decrepitirt es etwas, schwillt an, und wird schwarz. Beim Erhitzen bis zum schwachen Glühen wird es schwefelgelb, aber es behält dabei seine Krystallform. Das rosenrothe Oxyd gibt ein Pulver von gewöhnlicher röthlicher Farbe, aber es ist sehr schwerlöslich sowohl in starker als auch in verdünnter Salpetersäure. Auf nassem Wege durch kaustisches Kali gefälltes Bleioxyd wird, wenn man es nach dem Trocknen in schmelzendes kaustisches Kali wirft, roth wie Mennige, und es behält diese

*) Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 253.

Farbe auch nach dem Auswaschen. Zwischen + 300° und + 400° wird es dunkelbraun, und es behält diese Farbe während des Erkaltens. Ist es über + 400° erhitzt worden, so wird es beim Erkalten schwefelgelb. Calvert glaubt hierdurch zwei neue isomerische Modificationen von Bleioxyd entdeckt zu haben.

Bleisuperoxydhydrat.

Becquerel d. Aelt. *) glaubt ein Hydrat von Bleioxyd entdeckt zu haben, welches sich bildete, als er eine gesättigte Lösung von Bleioxyd in einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali in ein Glasrohr goss, dessen eine Oeffnung mit Thon oder mit einem anderen porösen unlöslichen Körper verschlossen war, oder auch in einen Cylinder von unglasirtem Porcellan. Dieses Rohr stellte er in einen Becher mit Salpetersäure, setzte Platinblech in beide Flüssigkeiten, und leitete einen hydroelektrischen Strom von einem einzigen Paare auf die Weise hindurch, dass das Platin in dem Alkali mit dem positiven Pole verbunden wurde. Ist der Strom nicht gar zu stark, so setzt sich ein gelbes Hydrat von Bleisuperoxyd theils auf dem Platin ab, theils schlägt es sich pulverförmig in der Flüssigkeit nieder. Ist der Strom stärker, so bekleidet sich das Platin mit wasserfreiem braunen Superoxyd. Dieses gelbe Pulver verliert durch Waschen und Trocknen in der Luft seine schöne Farbe und wird ochergelb. Im luftleeren Raume kann es ohne diese stärkere Farbenveränderung getrocknet werden, besonders wenn man es von Anfang an gegen den Einfluss des Lichts schützt. Ueber + 30° fängt Wasser

*) Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 405.

an daraus wegzugehen, und wenn die Temperatur höher steigt, so geht alles Wasser daraus weg, mit Zurücklassung von braunem Oxyd. Es besteht nach Becquerel's Analyse aus $\dot{H}\ddot{P}b$.

Fremy *) hat gezeigt, dass sich Bleioxyd, wenn man es mit ein wenig Kalihydrat mengt und das Gemenge bis zum gelinden Glühen erhitzt, auf Kosten der Luft oxydirt, bis das Alkali mit Bleisuperoxyd gesättigt worden ist. Dasselbe geschieht auch beim Erhitzen des Bleioxyds in einem Gemenge mit anderen Basen. Schmilzt man kaustisches Kali oder Natron in einem silbernen Tiegel mit Bleisuperoxyd zusammen, so vereinigen sie sich, und wenn das Alkali im Ueberschuss vorhanden ist, so löst sich die entstandene Verbindung in Wasser auf, ohne dass sie sich dadurch zersetzt. Wird die Lösung durch Verdunsten concentrirt, so kann man die Verbindung mit beiden Alkalien in regelmässigen Krystallen angeschossen erhalten. Aber diese werden durch Wasser zersetzt, indem Superoxyd niederfällt und eine Verbindung mit überschüssigem Alkali aufgelöst wird. Wird diese dann abgegossen und mit mehr Wasser verdünnt, so färbt sie sich zuerst dunkelroth und dann setzt sich Superoxyd daraus ab. Fremy nennt deswegen das Bleisuperoxyd *Acide plombique* und die Verbindungen beider Oxyde mit Basen *Plombites* und *Plombates*.

Oxyde des Wismuths.

Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 123, einen Auszug aus Arppe's Untersuchungen über die Wismuthoxyde an, ohne jeden Versuch, ei-

*) Journ. de Pharm. et de Ch. III, 32.

nen Leitfaden zu ihrer Beurtheilung von einem theoretischen Gesichtspunkte aus zu finden. Ein solcher Versuch ist nachher gemacht worden *). Es hat sich gezeigt, dass die von Arppe entdeckten verschiedenen Oxydationsgrade des Wismuths ganz dieselbe Oxydationsreihe befolgen, wie das Antimon, und dass sie ausgemacht werden von dem höchsten Oxyd, der Wismuthsäure $=\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{Bi}}}$, welches derselbe in zwei Modificationen erhalten hat, in einer braunen und in einer gelben, die sich beide mit kaustischen Alkalien vereinigen, wiewohl mit einer schwachen Vereinigungskraft, und von Verbindungen zwischen dieser Wismuthsäure und Wismuthoxyd in mehreren Verhältnissen, nämlich $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{Bi}}} = \overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{Bi}}} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{Bi}}}$, entsprechend dem antimonsauren Antimonoxyd oder der früher sogenannten antimonigen Säure, und $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{Bi}}}{}^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{Bi}}}$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{Bi}}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{Bi}}}{}^{5}$, also verbunden in den gewöhnlichsten Verhältnissen zwischen einer Säure und Basis. Da ich im zweiten Bande der neuen deutschen Auflage meines Lehrbuchs bei Abhandlung des Wismuths eine ausführliche Darstellung davon gegeben habe, so halte ich es für überflüssig, hier mehr anzuführen als das Verhältniss anzudeuten. Dass dies dem Verfasser bei seinen wohl ausgeführten Versuchen entgangen ist, hat seinen Grund in der völligen Ueberzeugung, worin er sich befand, dass nämlich das gewöhnliche Oxyd des Wismuths nur ein 1 Atom Sauerstoff enthalte, wodurch die von ihm entdeckten und analysirten Verbindungen das Ansehen erhielten, als hätten

*) K. Vet. Akad. Handl. 1842. p. 141.

sie die verwickelte und weniger wahrscheinliche Zusammensetzung, unter welcher er sie darstellte.

Die Bildung der Wismuthsäure ist auch Fremy *) geglückt, indem er Wismuthoxyd in einem silbernen Tiegel mit kaustischem Natron bei völligem Zutritt der Luft glühte. Die erhaltene Verbindung löste sich in Wasser auf unter der Mitwirkung von überschüssigem Natron, aber beim Sieden der Lösung fiel daraus ein braunes Oxyd nieder, welches nach Fremy's Analyse aus $\overline{Bi}$ bestand, d. h. es war, $\overline{Bi} + \ddot{\overline{Bi}}$. Die Einzelheiten der Analyse sind nicht mitgetheilt worden, und aus der Bereitungsmethode ist es wahrscheinlich, dass es vielmehr die braune Modification der Wismuthsäure gewesen ist.

Wismuthwasserstoff.

Meurer **) gibt an, dass wenn man Wismuthchlorid mit Salzsäure vermische und Zink darin auflöse, durch Verbrennen des daraus in einem Marsh'schen Apparate sich entwickelnden Gases gegen einer Porcellanscheibe ein grauer Fleck erhalten werde. Aber dieser Fleck ist nicht einem Arsenikflecken ähnlich, sondern setzt sich in dem Centrum der Flamme ab und löst sich nicht in alkalischem unterchlorigsauren Natron. Dieser Fleck bildete sich auch, wenn das Gas durch ein mit Asbest gefülltes Rohr filtrirt worden war. Die Quantität von aufgelöstem Wismuth soll viel geringer sein wie die von Arsenik, aber doch immer hinreichend, um sicher beobachtet zu werden. Diese Angabe verdient um so viel mehr geprüft zu werden, als die Aehnlichkeit des Wismuths in sei-

*) Journ. de Pharm. et de Ch. III, 30.

**) Archiv d. Pharm. XXXVI, 33.

nen übrigen Verhältnissen mit Arsenik und mit Antimon auch wohl in dieser Beziehung eine Aehnlichkeit vermuthen lassen kann. Meurer fügt hinzu, dass er auch Schwefelarsenik und Schwefelantimon in Wasserstoffgas aufgelöst habe.

Eine ähnliche Erfahrung hat auch Mosander*) gemacht. Es ist sehr wohl bekannt, dass Schwefelarsenik nicht durch Säuren zersetzt wird. Meurer vermischte die Auflösung, aus welcher Arsenikwasserstoffgas entwickelt wurde, mit Wasser, welches mit Wasserstoffsulfid gesättigt worden war. Davon musste dann die Folge sein, dass sich gleichzeitig Schwefelwasserstoffgas und Arsenikwasserstoffgas entwickelten, welche beim Verbrennen Schwefelarsenik bilden. Mosander bekam dies, als er frischgefälltes Schwefelarsenik oder Schwefelantimon mit verdünnter Schwefelsäure und Zink behandelte, und das Gas durch ein erhitztes Rohr leitete. Es scheint also, als wenn durch die Mitwirkung des Zinks sowohl Schwefelwasserstoffgas als auch Arsenikwasserstoffgas gebildet werden und dem Wasserstoffgase folgen, und dass, wenn sie durch das erhitzte Rohr geleitet werden, sie die Bildung von Schwefelmetall veranlassen.

Kupferoxyd mit Schwefel.

Man hat angegeben, dass ein Gemenge von Kupferoxyd und Schwefel beim Erhitzen schwefligsaures Gas liefere. Andere, welche diese Bereitungsmethode versuchten, haben keine schweflige Säure erhalten. Zur Erforschung dieser streitigen Verhältnisse sind von Jordan**) Versuche

*) Privatim mitgetheilt.

**) Journ. f. pr. Chem. XXVIII, 222.

angestellt worden, welche ausweisen, dass ein Gemenge von 2 Atomen Kupferoxyd und 3 Atomen Schwefel oder ein wenig darüber bei der trocknen Destillation 2 Atomgewichte Schwefelkupfer und 1 Atomgewicht schwefliger Säure liefert. Vermischt man dagegen 7 Atomgewichte Kupferoxyd und 1 Atomgewicht Schwefel, so erhält man keine Spur von schwefliger Säure, sondern 1 Atomgewicht schwefelsaures Kupferoxyd und 3 Atomgewichte Kupferoxydul. Zwischen diesen beiden Verhältnissen bekommt man mehr oder weniger schweflige Säure, je nachdem sich die Proportionen des Gemenges dem ersteren oder dem letzteren Verhältnisse nähern.

Kupferoxyd mit Kali.

Ueber die Löslichkeit des Kupferoxyds in kaustischem Kali hat Chodnew *) Versuche mitgetheit. Es ist bekannt, dass Kupferoxyd beim strengen Glühen ein wenig Kohlensäure aus kohlensaurem Kali austreibt, und dass Kupferoxyd von schmelzendem Kali zu einer blauen Salzmasse aufgelöst wird. Chodnew aber hat gefunden, dass wenn die Quantität des Kali's sehr gross ist, eine blaue Lösung in Wasser erhalten wird, die weder beim Verdünnen noch beim Sieden gefällt wird; welche aber auf 100 Theile Kalihydrat nicht mehr als kaum 0,6 von 1 Th. Kupferoxyd enthält. Auch auf nassem Wege kann eine Verbindung erhalten werden, wenn man ein wenig Kupferoxydsalz in eine Lauge von kaustischem Kali tropft und damit umschüttelt; aber diese Lösung enthält auf 100 Theile Kalihydrat nicht mehr als $\frac{1}{4}$ von 1 Th. Kupferoxyd. Bei

*) Journ. f. pr. Chem. XXVIII, 217.

allen diesen Lösungen des Kupferoxyds in Kali muss man jedoch sich erinnern, dass eine Menge organischer Körper das Kupferoxyd in Kali löslich macht, z. B. Stärke, Zucker, Gummi, Albumin, Leim u. s. w. Von Thierstoffen bekommt die Lösung eine blass violette Farbe, aber von Stärke, Gummi und Zucker ist sie blau.

Chodnew fand, dass Kalihydrat, wenn man es in einem kupfernen Gefässe beim Abschluss der Luft schmilzt, eine Verbindung gibt, die nach dem Erkalten roth ist. Sie wird durch Wasser zersetzt, aber ein wenig Kupferoxydul löst sich farblos in dem Kali auf, und gibt sich darin durch Schwefelwasserstof zu erkennen. Das Aufgelöste ist unbedeutend. Die Oxydation des Kupfers scheint auf Kosten des Wassers in dem Hydrat zu geschehen. Durch Schmelzen des Kali's mit Kupferoxydul erhält man dieselbe Verbindung. In Berührung mit Luft wird sie blau.

Kupferoxyd mit Ammoniak.

Malaguti und Sarzeau*) haben eine Verbindung von Kupferoxyd und Ammoniak beschrieben, welche sie auf eine indirekte Weise erhalten hatten. Es ist bekannt, dass sich reines Kupferoxyd nicht in Ammoniak auflöst, und dass die blauen Lösungen von Kupfer in Ammoniak Verbindungen von einem Kupfersalz mit Ammoniak sind, aus denen das Kupferoxyd niedergeschlagen wird, wenn man kaustisches Kali zusetzt, indem sich dieses mit der Säure des Salzes vereinigt, obgleich Ammoniak in der Lösung übrig ist. Sie suspendirten basisches chromsaures Kupferoxyd (von dem weiter unten mehr an-

*) Ann. de Ch. et de Phys. IX, 431.

geführt werden soll) in wenig Wasser zu einem Brei, leiteten Ammoniakgas hinein, bis sich das Kupfersalz aufgelöst hatte, und setzten das Liquidum längere Zeit mehreren Kältegraden aus, wodurch chromsaures Kupferoxyd-Ammoniak daraus anschoss. Das basische Kupfersalz, welches zu diesen Versuchen angewandt wurde, war $\dot{C}u^4\ddot{C}r$; aber das Salz, welches auskrystallisirte, war $= \dot{C}u^3\ddot{C}r^2 + 5NH^3$. Es waren folglich 5 Atome Kupferoxyd in der Flüssigkeit aufgelöst geblieben. Nachdem die Flüssigkeit einer noch stärkeren Kälte ausgesetzt worden war, um den darin zurückgebliebenen Rest von chromsaurem Salz daraus absetzen zu lassen, wurde sie in einen Exsiccator neben ungelöschtem Kalk gestellt, und auf ein anderes daneben gestelltes Gefäss wurde ein Gemenge von Salmiak und gelöschtem Kalk gebracht, um die Luft darin stark mit Ammoniakgas gemengt zu erhalten. Nach einigen Tagen war die Flüssigkeit darin zu einem Gemeng von theils ultramarinblauen und theils grünen Krystallen eingetrocknet. Die ersteren zerflossen, wenn der Kalk herausgenommen und an der Stelle desselben ein wenig starkes kaustisches Ammoniak in den Exsiccator gestellt wurde, während die grünen Krystalle unverändert blieben. Als das Zerflossene abgegossen und in einem wie vorhin eingerichteten Exsiccator verdunstet wurde, so schoss das blaue Salz wieder in feinen, rein blauen, prismatischen, schönen Nadeln an. Dieses Salz besteht nach ihrer Analyse aus $\dot{C}u + 2NH^3 + 4\dot{H}$. Ob es eine Ammoniumoxyd-Verbindung ist $= \dot{C}u + 2N\dot{H}^4 + 2\dot{H}$, dürfte zu ent-

scheiden nicht möglich sein. Dieses Salz ist zerfliesslich und verliert Ammoniak in der Luft. Beim Erhitzen zersetzt es sich mit Feuer-Phänomen und lässt dabei metallisches Kupfer zurück. Legt man mehrere Krystalle in einem Porcellantiegel beisammen, und erhitzt man diesen so, dass die Krystalle an einem Punkt anfangen zu glimmen, so pflanzt sich das Feuer-Phänomen auch nach dem Wegnehmen der Lampe fort, die Krystalle verlängern und winden sich, und wenn das Feuer-Phänomen vorüber ist, so hat man eine Masse von gekrümmten und dünnen Kupferröhren, hier und da mit Flecken von Oxyd.

Neue Verbindung von Kupfer mit Phosphor.

Casoria *) gibt an, dass wenn man Wasser und Phosphor in einem Glaskolben kocht und die Dämpfe davon, welche dampfförmigen Phosphor enthalten, mittelst eines Ableitungsrohrs in eine Lösung von Kupferchlorid, oder von salpetersaurem oder essigsaurem Kupferoxyd leitet, ein schwarzer Niederschlag gebildet wird, der = Cu^2P ist. Beim Abschluss der Luft schmilzt derselbe eben so leicht wie Schwefelantimon zu einem oder mehreren rothgelben, schönen metallischen Kugeln. Aus der salpetersauren Lösung erhält man zuerst den schwarzen leichtschmelzbaren Niederschlag, aber nachher einen gelben, der schwieriger schmelzbar ist. Aus schwefelsaurem Kupferoxyd erhält man nur Kupfer.

Kocht man Phosphor mit den Lösungen dieser Salze in Alkohol oder in Aether, so bildet sich dieselbe Verbindung, aber dann in grösserer Menge.

---

*) Neapolitanska Vetenskaps-Academiens Rendiconto delle adunanze et de' Lavori etc. Nr. 3, p. 83.

Silber. Superoxyd desselben.

Wallquist*) hat das Silbersuperoxyd analysirt und es aus 87,23 Silber und 11,77 Sauerstoff zusammengesetzt gefunden = Åg.

Bereitung von reinem Silberoxyd.

Gregory**) schreibt folgende Bereitungsmethode des reinen Silberoxyds vor: Gewöhnliches Arbeitssilber wird in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung mit Kochsalz ausgefällt, und der Niederschlag durch Abgiessen ausgewaschen aber nicht getrocknet, sondern mit einer Lösung von Kalihydrat von 1,25 specif. Gewicht übergossen, so dass diese ½ Zoll hoch über dem Chlorsilber steht, damit wohl umgerührt und gekocht, bis er schwarz geworden ist, was in wenigen Minuten stattfindet. Zur Prüfung löst man eine kleine Quantität nach gehörigem Auswaschen in Salpetersäure auf; geschieht dies vollständig, so ist die Operation beendigt. Sonst muss die Lauge abgegossen, die Masse in einem Mörser zerrieben und von Neuem mit derselben oder mit neuer Lauge gekocht werden, bis sich das Oxyd rein zeigt. Das Oxyd ist ein feines, schwarzes, schweres Pulver, welches in Wasser leicht niedersinkt und also leicht durch Abgiessen auszuwaschen ist. Die ersten zwei bis drei Male wird siedendes Wasser darauf gegossen, die folgenden Male nur kaltes, weil wenn das Oxyd anfängt rein zu werden, sich leicht ein Theil davon in dem warmen Wasser erhebt und dadurch das Abgiessen erschwert. Man nimmt es dann nicht auf ein Filtrum, weil viel von dem Oxyd an dem Papiere festhaftet. Das trockne Oxyd ist rein schwarz mit einem schwa-

*) Forhandl. vid de Skand. Naturf. 3:dje Möte, p. 483.
**) Phil. Mag. XXII, 285.

chen Stich ins Blauschwarze. Es ist viel schwerer und dichter, wie das, was durch Kali aus salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen wird. Beim Glühen gibt es Sauerstoffgas und lässt reines Silber zurück. Dies betrachtet Gregory als eine nicht unvortheilhafte Methode, das Silber aus dem Chlorid zu reduciren.

Hydroëlektrische Versilberung.

Mourey *) hat angegeben, dass die Farbenveränderung in Gelb, welche die auf hydroëlektrischem Wege in Cyansilberkalium versilberten Gegenstände nach einigen Tagen erfahren, vermieden werden kann, wenn man die versilberten Sachen mit einem Gemenge von Boraxpulver und Boraxlösung überzieht, dann trocknet und erhitzt, bis der Borax anfängt zu schmelzen, worauf man sie in Wasser legt, welches mit Schwefelsäure sauer gemacht worden ist, und sie darin so lange liegen lässt, bis sich der Borax davon aufgelöst hat. Dann werden sie herausgezogen, gewaschen und getrocknet. Sie haben nun den völligen Glanz des reinen Silbers, der sich so erhält, bis sie mit Schwefeldämpfen in Berührung kommen.

Palladiumsuboxyd.

Kane **) hat ein Suboxyd vom Palladium entdeckt, welches auf folgende Weise erhalten wird: Man erhitzt das Palladiumoxyd, welches durch kohlensaures Kali aus einer Lösung von Palladiumchlorür niedergeschlagen wird, in einer kleinen Retorte bis zum anfangenden Glühen, und erhält es in dieser Temperatur so lange, als sich noch Gas daraus entwickelt. Dabei gehen Was-

---

*) L'Institut Nr. 489. p. 228.

**) Phil. Transact. R. S. Lond. 1842, P. II, 276.

ser, Kohlensäuregas und Sauerstoffgas weg, während ein russchwarzes Pulver zurückbleibt, welches dieses Suboxyd ist. Es besteht aus 93,016 Proc. Palladium und 6,984 Proc. Sauerstoff = $\dot{P}d$. Es bildet ein schwarzes Pulver, welches erst im strengen Glühen in Palladium und Sauerstoffgas zersetzt wird. Durch kaltes, darüber geleitetes Wasserstoffgas reducirt es sich unter Erhitzung bis zum Glühen. Von Säuren wird es in Oxydul verwandelt, welches sich auflöst, und in Metall, welches ungelöst bleibt. Das Anlaufen des Palladiums beim Erhitzen besteht in der Bildung dieses Suboxyds auf der Oberfläche.

Platin. Wirkung einiger Gase auf seine Zündkraft.

Döbereiner *) hat gezeigt, dass Platinschwamm eine besondere Neigung hat, Ammoniakgas einzusaugen, so dass er sein 30 bis 40faches Volum davon in seinen Poren condensirt. Dadurch verliert es gänzlich sein Vermögen, Wasserstoffgas zu entzünden, und er bekommt dasselbe nicht wieder, so lange Ammoniak darin vorhanden ist. Bringt man den Platinschwamm in ein Gemenge von Ammoniakgas mit anderen Gasen, so saugt er Ammoniakgas bis zur Sättigung ein, ohne etwas von den eingemengten Gasen aufzunehmen, und war er vorher mit einem anderen Gase gesättigt, so wird dies durch das Ammoniakgas ausgetrieben.

Schönbein **) hat gezeigt, dass ein Platindraht, wenn man ihn einige Augenblicke in Schwefelwasserstoffgas, Selenwasserstoffgas oder Phosphorwasserstoffgas eintaucht, gänzlich sein Vermö-

*) Journ. f. pract. Chem. XXVIII, 165.
**) Daselbst XXIX, 238.

gen verloren hat, nach dem Erhitzen bis zu + 100° in einem Gemenge von Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft glühend zu werden oder dasselbe zu entzünden, und dass er es nicht eher wieder erhält, als bis die Oberfläche durch strenges Glühen oder durch Behandlung mit Säuren gereinigt worden ist. In Tellurwasserstoffgas, Arsenikwasserstoffgas und in Antimonwasserstoffgas verliert er diese Kraft auch, aber weder so rasch noch so vollständig. Vom Kohlenwasserstoffgas wird wenig Einfluss darauf bemerkt. Diese Veränderung gehört offenbar der Oberfläche an, und wiewohl sie mit den Augen nicht gesehen werden kann, so ist es doch wahrscheinlich, dass sie davon herrührt, dass das Platin durch seine katalytische Kraft ein wenig Schwefel, Selen oder Phosphor von dem Wasserstoff abscheidet, was aufhört, sobald das katalytische Vermögen der Oberfläche dadurch vernichtet ist, wodurch dies in einem so geringen Grade geschieht, dass es nicht gesehen werden kann. Vermuthlich würden die drei anderen Gase nicht weniger wirksam sein, wenn sie von einer Einmengung von einem grossen Ueberschuss an Wasserstoffgas frei erhalten werden könnten.

Reinigung des Goldes.

Levol *) hat sich mit Versuchen über die Reinigung des Goldes beschäftigt und hat gezeigt, dass es durch die Quartirung nicht völlig frei von Silber erhalten werden kann. Beim Fällen mit schwefelsaurem Eisenoxydul erhält man es leicht mit ein wenig Chlorsilber gemengt, welches die Säure aufgelöst enthalten hatte. Dies ist jedoch

*) Revue scientifique et industrielle, XIV, 304.

leicht durch eine hinreichende Verdünnung der Lösung abzustellen, bevor die Fällung mit dem Eisensalze geschieht. Oxalsäure gibt ein reines Gold, aber es geht lange Zeit darauf hin, bis es dadurch völlig abgeschieden worden ist. Mit arseniger Säure findet dasselbe statt, aber dabei darf die Lösung nicht sehr sauer sein. Die beste Reinigungsmethode besteht nach Levol darin, dass man das Gold durch Antimonchlorid niederschlägt. Das Gold wird in 4 Theilen gewöhnlicher Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure von 1,15 spec. Gewicht aufgelöst, die Lösung von Chlorsilber abfiltrirt und mit doppelt soviel Antimonchlorid, als das Gold wog, vermischt, welches vorher in so viel Salzsäure aufgelöst worden war, dass aus dieser Lösung bei der Verdünnung mit der Goldlösung kein Antimonoxyd niedergeschlagen wird. Das Gemisch wird einige Stunden lang bei Seite gestellt, das Klare dann abgegossen und das Gold durch Abgiessen ausgewaschen, zuerst ein Paar Mal mit Salzsäure und darauf mit Wasser, worauf man es mit ein wenig Salpeter und Borax zusammenschmilzt.

Die Antimonlösung enthält Antimonsäure; wird sie über Antimon verdunstet, so erhält man das Antimonchlorid vermehrt wieder, so dass es auf diese Weise von Neuem zu demselben Zweck angewendet werden kann.

Salze im Allgemeinen. Löslichkeit einiger Salze.

Poggiale*) hat Versuche über die Löslichkeit einiger, allgemeiner angewandten Salze bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und

*) Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 463.

+ 100° angestellt. Diese Versuche scheinen mit vieler Sorgfalt ausgeführt worden zu sein, um zu richtigen Resultaten zu gelangen. Die dadurch erhaltenen Zahlenbestimmungen sind in folgenden Tabellen enthalten, welche ausweisen, wie viel Salz von 100 Theilen Wasser bei den angegebenen Wärmegraden aufgelöst wird:

Wärme-grade.	Schwefelsaure Thonerde.		Gewöhnlicher Alaun.		Ammoniak-Alaun.		Schwefelsaures Zinkoxyd.		Schwefelsaures Kupferoxyd.		Gewöhnlicher Borax.	
	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.	Krystallisirt.
9°	31,36	86,85	2,10	3,90	2,62	5,22	43,02	115,22	18,20	31,61	1,49	2,83
+ 10°	33,50	95,80	4,99	9,52	4,50	9,16	48,36	138,21	20,92	36,95	2,42	4,65
20°	36,15	107,35	7,74	15,13	6,57	13,66	53,13	161,49	23,55	42,31	4,05	7,88
30°	40,36	127,63	10,94	22,01	9,05	19,29	58,40	190,90	26,63	48,81	6,00	11,90
40°	45,73	167,65	14,88	30,92	12,35	27,27	63,52	224,05	30,29	56,90	8,79	17,90
50°	52,13	201,36	20,09	44,11	15,90	36,51	68,75	263,84	34,14	65,83	12,93	27,41
60°	59,09	262,63	26,70	66,65	21,09	51,29	74,20	313,48	38,83	77,39	18,09	40,43
70°	66,23	348,18	35,11	90,67	26,95	71,97	79,25	369,36	45,06	94,60	24,22	57,85
80°	73,14	467,30	45,66	134,47	35,19	103,08	84,60	442,62	53,15	118,03	31,17	76,19
90°	80,83	678,81	58,64	209,31	50,30	187,82	89,78	533,02	64,23	156,44	40,14	119,66
100°	89,11	1131,98	74,53	357,48	70,83	421,90	95,03	653,59	75,35	203,32	55,16	201,43

Temperatur.	Kohlensaures Kali.		Kalisesquicarbonat.		Kalibicarbonat.	
	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.	Krystallisirt.
9°	83,12	131,15	38,25	85,86	—	—
+ 10°	88,72	142,50	43,40	102,17	17,56	19,61
20°	94,06	153,70	48,02	118,22	20,73	23,23
30°	100,09	166,85	52,60	133,57	23,95	26,91
40°	106,20	180,07	57,13	154,54	27,05	30,57
50°	112,90	196,60	62,08	177,48	30,12	34,15
60°	119,24	212,35	66,90	202,46	33,36	37,92
70°	127,30	232,84	71,40	228,54	26,25	41,35
80°	134,25	252,57	76,19	259,93	39,57	45,24
90°	143,18	278,72	80,86	294,63	—	—
100°	153,66	311,85	85,50	234,22	—	—
135°	205,11	526,10	—	—	—	—

Temperatur.	Kohlensaures Natron.		Natronsesquicarbonat.		Natronbicarbonat.		Quecksilberchlorid
	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.	Krystallisirt.	Wasserfrei.
0°	7,08	21,52	12,63	16,60	7,92	8,95	5,73
+ 10°	16,66	61,98	15,50	20,53	8,88	10,04	6,57
20°	25,93	123,12	18,30	24,55	9,84	11,15	7,39
25°	30,83	171,33	—	—	—	—	—
30°	35,90	241,57	21,15	28,48	10,80	12,24	8,43
40°	—	—	23,95	32,51	11,76	13,35	9,62
50°	—	—	26,78	36,66	12,72	14,45	11,34
60°	—	—	29,68	40,97	13,68	15,57	13,86
70°	—	—	32,55	45,30	14,64	16,69	17,29
80°	—	—	35,80	50,32	—	—	24,30
90°	—	—	38,63	54,77	—	—	37,05
100°	—	—	41,59	59,48	—	—	53,96
104°,6.	48,50	420,68	—	—	—	—	—

Temperatur	Kochsalz	Temperatur	Wasserfreier Gyps	Temperatur	Salpetersaures Natron.
— 15°	32,73	0°	0,205	— 6°	68,8
— 10°	33,49	+ 5°	0,219	0°	79,75
— 5°	34,22	12°	0,233	+ 10°	84,30
0°	35,52	20°	0,241	20°	89,55
+ 5°	35,63	30°	0,249	30°	95,37
9°	35,74	35°	0,254	40°	102,31
14°	35,87	40°	0,252	50°	111,13
25°	36,13	50°	0,251	60°	119,94
40°	36,64	60°	0,248	70°	129,63
50°	36,98	70°	0,244	80°	140,72
60°	37,25	80°	0,239	90°	153,63
70°	37,88	90°	0,231	100°	168,20
80°	38,22	100°	0,217	120°	215,30
90°	38,87				
100°	39,61				
109°,7	40,35				

Die wasserfreien Sesquicarbonate und Bicarbonate von Kali und von Natron sind natürlicherweise aus dem Rückstande von wasserfreiem Carbonat, nachdem alles Wasser daraus entfernt worden war, berechnet. Die Sesquicarbonate wurden durch Sieden der Bicarbonate erhalten. Die Salze welche durch Zusammenkrystallisiren von 1 Atom Carbonat und 1 Atom Bicarbonat erhalten werden, besitzen nicht dieselbe Löslichkeit, welche aber nicht bestimmt wurde.

Poggiale gibt an, dass die Bestimmung einer jeden Löslichkeit 5 bis 6 Mal wiederholt worden und dass die in der tabellarischen Uebersicht angeführte Zahl die Mittelzahl davon sei. Diese Angaben müssen also sehr zuverlässig sein, und Poggiale hat sich durch diese so nützliche Arbeit ein grosses Verdient erworben, indem sie eine

ungewöhnliche Geduld erforderte und lange Zeit in Anspruch genommen haben muss.

Ausfällung der Metallsalze durch Kohle.

Bekanntlich hat man gefunden, dass Kohle verschiedene Metallsalze aus ihren Auflösungen niederschlägt. Hellmann*) hat darüber verschiedene Versuche angestellt, und er glaubt, dass diese Fällung von den unorganischen Bestandtheilen herrührt, die in der Kohle enthalten sind, und welche nach ihrer Verbrennung die Asche derselben gebildet haben würde, indem sie sich mit der Säure vereinigen und das Metalloxyd mit Kohle gemengt niederschlagen. Er wandte Holzkohle, rohe Knochenkohle, mit Salzsäure ausgekochte Knochenkohle und eben so behandelte Blutlaugenkohle an. Die Metallsalze waren schwefelsaures Kupferoxyd, essigsaures Eisenoxyd, Eisenchlorid, Chlorblei, weinsaures Antimonoxyd-Kali und Quecksilberchlorid. Wenn so viel Kohle zugesetzt worden war, dass der ganze Metallgehalt ausgefällt wurde, so blieb das Salz von der aus der Kohle hinzugekommenen Base in der Flüssigkeit zurück.

Dithionsaure Salze.

Rammelsberg**) hat einige dithionsaure (unterschwefelsaure) Salze untersucht und beschrieben, die vorher noch nicht bekannt waren.

Dithionsaures Nickeloxyd.

Dithionsaures Nickeloxyd wird durch Fällen des Barytsalzes mit schwefelsaurem Nickeloxyd erhalten, und krystallisirt in langen dünnen Prismen von grüner Farbe. Es löst sich leicht in Wasser und enthält 6 Atome oder 32,98 Procent Wasser = $\dot{N}i\dddot{\bar{S}} + 6\dot{H}$.

---

*) Buchn. Rep. Z. R. XXXI, 66.

**) Poggend. Ann. LVIII, 295. 472.

Setzt man zu der Auflösung desselben kaustisches Ammoniak, so schlägt sich ein blaues Pulver nieder, welches dithionsaures Nickeloxyd-Ammoniak ist. Dasselbe enthält 3 Aequivalente oder 31,93 Procent Ammoniak = $\dot{N}i\ddot{\ddot{S}} + 3NH^3$. Wird es in warmem kaustischem Ammoniak bis zur Sättigung aufgelöst, so schiesst es aus dieser Lösung beim langsamen Erkalten in kleinen prismatischen Krystallen an, welche zwei so breite Seiten haben, dass sie wie dünne Blätter aussehen, die eine schöne violette Farbe besitzen. Wasser zersetzt sie, indem sich Nickeloxyd abscheidet und dithionsaures Ammoniumoxyd und Ammoniak auflöst.

Dithionsaures Kobaltsesquioxyd-Ammoniak.

Dithionsaures Kobaltsesquioxyd - Ammoniak. Vermischt man eine concentrirte Lösung von dem Kobaltsalze mit Ammoniak im Ueberschuss und erhitzt, so erhält man einen grünen Niederschlag und eine violettrothe Lösung, aus der sich nach dem Erkalten allmälig kleine rothe, vierseitige Prismen absetzen, die bald braun werden und ihren Glanz verlieren. Wasser scheidet grünes Kobaltsesquioxyd daraus ab, und die Lösung enthält dann dithionsaures Ammoniak, schwachröthlich gefärbt durch ein wenig unverändertes Salz, gelöst in freiem Ammoniak. Dieses Salz enthält 5 Aequivalente oder 27,10 Proc. Ammoniak, 2 Atome oder 46,09 Dithionsäure und 1 Atom oder 26,51 Proc. Kobaltsesquioxyd = $\ddot{Co}\ddot{\ddot{S}} + 5NH^3$.

Dithionsaures Zinkoxyd-Ammoniak.

Dithionsaures Zinkoxyd-Ammoniak wird gebildet wenn man das Zinkoxydsalz in warmem kaustischen Ammoniak auflöst, worauf beim Erkalten der Lösung kleine prismatische Krystalle niederfal-

len, welche 2 Aequivalente oder 23,38 Proc. Ammoniak enthalten = $\dot{Z}n\ddot{\ddot{S}} + 2NH^3$. Sie werden durch Wasser zersetzt, indem sich Zinkoxyd daraus abscheidet.

Dithionsaure Quecksilber-Oxyde.

Dithionsaures Quecksilberoxydul wird erhalten, wenn man frisch gefälltes Oxydul in der Säure auflöst und die Lösung in gelinder Wärme verdunstet. Es schiesst dann in weissen, unregelmässigen Krystallen an, welche $\dot{H}g\ddot{\ddot{S}}$ sind. Es ist schwerlöslich in reinem Wasser und wird geschwärzt, wenn man es damit erhitzt. Salpetersäure löst es leicht auf. Bei der trocknen Destillation gibt es Quecksilber, freie Schwefelsäure und schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Dithionsaures Quecksilberoxyd kann nicht in neutralem Zustande in fester Form existiren, weil wenn man versucht, die Säure mit dem Oxyd in dem erforderlichen Verhältnisse zu vereinigen, so löst sich zwar das Oxyd auf, aber aus der Lösung schiesst dann schwefelsaures Quecksilberoxydul an. Wendet man dagegen einen kleinen Ueberschuss von dem Oxyd an, so bleibt ein gelbweisses Pulver ungelöst, welches ein basisches Salz ist = $\dot{H}g^5\ddot{\ddot{S}}^2$. Es gibt mit Kali Quecksilberoxyd, löst sich leicht in Salzsäure, und zersetzt sich beim Erhitzen mit einem brausenden Laut, wobei eine Portion Quecksilber und schwefelsaures Quecksilberoxydul gebildet wird.

Dithionsaures Silberoxyd-Ammoniak.

Dithionsaures Silberoxyd-Ammoniak schiesst aus einer warmen Lösung des Silberoxydsalzes in kaustischem Ammoniak an, kleine, glänzende, rhombische Prismen mit abgestumpften Seitenkanten bildend, die im Lichte grau werden, und

welche sich vollständig in Wasser auflösen. Sie enthalten 2 Aequivalente oder 14,82 Proc. Ammoniak und 1 Atom oder 3,89 Proc. Wasser $= Ag\ddot{\bar{S}} + 2NH^3 + \dot{H}$. Beim Erhitzen gibt das Salz zuerst Wasser und Ammoniak, darauf sublimirt sich schwefelsaures Ammoniumoxyd, dann ein wenig freie schweflige Säure, und schwefelsaures Silberoxyd bleibt zurück.

Schweflige Säure mit Metallen.

Fordos und **Gelis***) haben die Einwirkung der flüssigen schwefligen Säure auf die Metalle untersucht, welche mit Säuren Wasser zersetzen.

Kalium- und *Natrium-Amalgam* bringen mit in Wasser aufgelöster schwefliger Säure unter Entwickelung eines hepatisch riechenden Wasserstoffgases eine Auflösung von dithionsaurem Kali und Schwefelkalium hervor.

Eisen.

Eisen mit schwefliger Säure. Sie stellten die Versuche mit den folgenden Metallen so an, dass sie dieselben in Gestalt von Feilspänen in Flaschen mit reinem Wasser legten, die Flaschen in einer Reihe mit einander verbanden, und das Gas, welches vorher zur Reinigung von mitfolgender Schwefelsäure durch Wasser geführt wurde, dann aus einer Flasche in die andere leiteten. Das Metall wurde während der Zeit aufgelöst, und der davon ungelöst gebliebene Theil löste sich in einem Ueberschuss von schwefliger Säure, wenn die Flasche gut verkorkt 10 bis 12 Stunden lang bei Seite gestellt wurde.

Schwefligsaures Eisenoxydul.

Bei der Auflösung des Eisens bilden sich bekanntlich gleiche Atomgewichte von dithionigsaurem und schwefligsau-

*) Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 349. Journ. de Pharm. et de Ch., IV, 245 und 333.

rem Eisenoxydul, von denen das letztere während des Verdunstens im luftleeren Raume in Krystallen anschiesst, welche einen Stich ins Grüne haben, oder es setzt sich in Gestalt eines weissen Pulvers ab. Es ist sehr schwerlöslich in reinem Wasser, aber es löst sich darin auf, wenn es freie schweflige Säure enthält. Das Salz oxydirt sich in feuchtem Zustande sehr leicht, aber trocken kann es aufbewahrt werden. Lässt man die Krystalle in einer offenen Flasche mit ein wenig Wasser liegen, bis sie gänzlich eine dunkelrothe Farbe angenommen haben, und verschliesst man dann wieder die Flasche luftdicht, so verschwindet allmälig die rothe Farbe und das Ganze nimmt die Farbe eines Eisenoxydulsalzes an. Schwefligsaures Eisenoxydul enthält Krystallwasser $= \dot{F}e\ddot{S} + 3\dot{H}$.

Dithionigsaures Eisenoxydul.

Wird die Flüssigkeit, welche das vorhergehende Salz abgesetzt hat, im luftleeren Raume weiter concentrirt, so gibt sie andere Krystalle, nämlich von dithionigsaurem Eisenoxydul, die aber schwierig zu erhalten sind. Sie verändern sich weniger leicht in der Luft, sind sehr leicht löslich in Wasser, die Lösung ist farblos und nimmt nicht eben so begierig Sauerstoff aus der Luft auf, als wenn schwefligsaures Salz darin enthalten ist.

Tetrathionsaures Eisenoxydul.

Durch die Oxydation des Eisenoxyduls in Berührung mit der Luft entsteht ein Eisenoxydsalz, worin die Säure bald auf die Weise zersetzt wird, dass tetrathionsaures Eisenoxyd entsteht, ganz aus demselben Grunde, aus dem ein solches Salz von einem dithionsauren entsteht, wenn die-

ses mit Jod versetzt wird (Jahresb. 1844, 37). Sie haben dieses Verhalten dadurch dargelegt, dass sie eine Lösung von dithionigsaurem Natron so lange in eine neutrale Lösung von Eisenchlorid tropften, als dadurch eine rasch verschwindende stark violette Farbe in der Flüssigkeit hervorgebracht wurde. Man hat dann Chlornatrium und tetrathionsaures Eisenoxydul. Dasselbe findet auch statt, wenn man ein neutrales Eisenoxydsalz mit dithionigsaurem Eisenoxydul vermischt. Kupferoxydsalze bringen eine ähnlich Veränderung der Säure hervor, während sich ein Kupferoxydulsalz bildet.

Die Säure in dem tetrathionsauren Eisenoxydul wird während des Verdunstens zersetzt in Schwefelsäure, schweflige Säure und abgeschiedenem Schwefel, so dass es selten glückt, eine Spur von unzersetztem Salz in dem Rückstande zu erhalten.

Nickel.

Nickel löst sich eben so leicht wie Eisen auf, indem sich schwefligsaures und dithionigsaures Nickeloxyd bildet. Durch Concentrirung der grünen Flüssigkeit schiesst das schwefligsaure Salz in Krystallen an, welche aus $\dot{N}i\dot{\bar{S}} + 6\dot{H}$ bestehen.

Zink.

Wird Zink von dem in das Wasser einströmenden schwefligsauren Gase aufgelöst, so wird das Metall erst grau und matt, die Flüssigkeit aber allmälig gelb, so dass sie zuletzt dieselbe Farbe bekommt, wie eine Lösung von zweifach chromsaurem Kali. Gewöhnlich fängt das schwefligsaure Zinkoxyd an, in weissen Flocken niederzufallen. Stellt man die Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche 8 bis 10 Stunden lang bei

Seite, so wird sie farblos und setzt eine Menge weisser prismatischer Krystalle von schwefligsaurem Zinkoxyd ab, wobei auch die gefällten Flocken Krystallform annehmen.

Schwefligsaures Zinkoxyd.

Das Liquidum enthält von diesem Salz noch mehr in freier schwefliger Säure aufgelöst, so dass, wenn diese bei gelinder Verdunstung weggeht, noch mehr von diesen Krystallen erhalten wird. Das Salz ist farblos, durchsichtig und geruchlos. Es giebt bei der trocknen Destillation Wasser und schweflige Säure, und läst Zinkoxyd zurück. Trocken kann das Salz aufbewahrt werden, aber in feuchtem Zustande verwandelt es sich bald in schwefelsaures Salz. Es ist fast nicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und enthält 2 Atome oder 19,23 Proc. Wasser $= \dot{Zn}\ddot{S} + 2\dot{H}$.

Die Lösung, aus welcher sich dieses Salz abgesetzt hat, scheidet nach dem Verdunsten ein wenig schwefelsaures Zinkoxyd ab und wird syrupdick, aber sie gibt kein krystallisirtes unterschwefligsaures Salz. Wird die Verdunstung fortgesetzt, gleichviel im luftleeren Raume oder in der Wärme, so scheiden sich Schwefelzink und schwefelsaures Zinkoxyd ab, während schweflige Säure entwickelt wird.

Sie erklären diese Bildung so, dass von 2 Atomen $\dot{Zn}\breve{S}$ 1 Atom freier Schwefel, 1 Atom $\dot{Zn}\dddot{S}$ und 1 Atom $\dot{Zn}S^3O^5$ entstehen; aber sie halten es für höchst wahrscheinlich, dass sich vorher trithionsaures Zinkoxyd in der Lösung bilde, indem, wenn man eine concentrirte Lösung von dithionigsaurem Zinkoxyd in einer Flasche stehen lasse,

sich ununterbrochen Schwefelzink niederschlage, ohne dass schweflige Säure entwickelt werde, und glauben, dass sich dann das trithionigsaure Zinkoxyd bilde. Sie haben nicht erklärt, wie diese Umsetzung geschieht. Es ist sehr möglich, dass wenn 4 Atome $\dot{Zn}\ddot{S}$, welche 12 Atome Sauerstoff enthalten, 4 Atome Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, d. h. 1 Atom auf jedes Atom Salz, daraus 1 Atom $\dot{Zn}\dddot{S}$, 1 Atom $Zn S$ und 2 Atome $\dot{Zn} S^3 O^5$ gebildet werden kann.

Kadmium.

Kadmium wird von schwefliger Säure aufgelöst, aber dabei wird ein reichlicher, schön gelber Niederschlag gebildet, welcher Schwefelkadmium ist. Die Lösung enthält dann grösstentheils schwefligsaures Kadmiumoxyd, aber doch eine kleine Portion von dem dithionigsauren Salze, von dem sie glauben, dass es sich auf Kosten der schwefligen Säure und des Schwefelkadmiums gebildet habe. Durch Verdunstung im luftleeren Raume erhält man das schwefligsaure Salz angeschossen in kleinen weissen Krystallen, welche $\dot{Cd}\ddot{S} + 2\dot{H}$ sind.

Schwefligsaures Kadmiumoxyd.

Das dithionigsaure Salz kann bis zur Syrupdicke verdunstet werden, aber dann fängt es an sich zu zersetzen, wenn man die Verdunstung fortsezt, auf ähnliche Weise, wie das Zinksalz.

Zinn.

Zinn verhält sich ähnlich wie Kadmium, aber anstatt dass sich das Schwefelkadmium in der Flüssigkeit aufschlämmt, bedeckt sich das Zinn mit Schwefelzinn, $Sn S$, welches mehr oder weniger die Einwirkung der schwefligen Säure verhindert. Die Lösung enthält grösstentheils schwefligsaures Zinnoxydul und sehr wenig dithionigsaures Salz. Wird die Lösung erhitzt, so geht

schweflige Säure weg, und die Masse wird gelatinös. Das Gelatinirende färbt sich durch Ammoniumsulfhydrat kastanienbraun.

Ueber das Verhalten der schwefligen Säure zu einigen der vorhergehenden Metalle sind auch Versuche von Koene*) angestellt worden. Nach ihm bilden sich zwar, schwefligsaures und dithionigsaures Salz zu gleichen Atomgewichten, aber zuerst bildet sich schwefligsaures Salz und Schwefelmetall, und dieses Schwefelmetall wird von freier schwefliger Säure auf die Weise gelöst, dass von 2 Atomen Schwefelmetall und 3 Atomen schwefliger Säure 2 Atome dithionigsaures Salz und 1 Atom Schwefel entstehen, welches Schwefelatom wiederum mit 1 Atom schwefligsaurem Salz zu 1 Atom dithionigsaurem Salz zusammentritt. Den Beweis für diesen Process findet er darin, dass häufig ein wenig Schwefelmetall sichtbar gebildet wird und übrig bleibt, wenn Zink oder Eisen von der schwefligen Säure aufgelöst werden. Er fand, dass wenn eine blanke Eisenscheibe in eine sehr verdünnte schweflige Säure in einem verschlossenen Gefässe eingesetzt wurde, sich dieselbe mit Schwefeleisen bekleidete, während saures schwefligsaures Eisenoxydul gebildet wurde, welches sich während mehrerer Monate nicht mit Eisen sättigte. Die dithionige Säure besteht nach seinen Ansichten nicht aus 1 Doppelatom Schwefel und 2 Atomen Sauerstoff, sondern sie ist eine Schwefelsäure, in welcher 1 Atom Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Er stellt auch damit zusammenhängende Ansichten über die Zusammen-

*) Bulletin de l'Acad. roy. des Sciences à Bruxelles, X, 52.

setzung der Trithionsäure und der Tetrathionsäure auf.

Koene hat sich des Alkohols bedient, um schwefligsaures and dithionigsaures Salz zu scheiden, indem das erstere darin ungelöst zurückbleibt. Er giebt an, dass schwefligsaures Eisenoxydul 4 Atome Wasser enthält, was 1 Atom mehr ist, als Fordos und Gelis gefunden haben, dass dithionigsaures Eisenoxydul in mit Rissen angefüllten Krystallen erhalten werden kann, und dass diese auf 2 Atomen Salz 5 Atome Krystallwasser enthalten.

Schwefligsaures Eisenoxydul gibt nach seinen Versuchen, wenn man es mit Wasser gemengt der Luft aussetzt, ein ocherfarbenes basisches Eisenoxydsalz, welches $\ddot{F}e\ddot{S} + 7\dot{H}$ ist. Dasselbe Salz soll auch erhalten werden, wenn man schweflige Säure mit Eisenoxydhydrat sättigt und die Lösung im luftleeren Raume verdunstet, wo dann schweflige Säure mit dem Wasser weggeht.

Er giebt auch an, dass wenn man eine Lösung von Eisenoxydhydrat in schwefliger Säure mit ein wenig Kali vermischt, ein in Wasser wenig lösliches Doppelsalz niederfällt, welches aus $\dot{K}\ddot{S} + \ddot{F}e\ddot{S}^2$ bestehen soll.

Neutralitäts-Zustand der arseniksauren und phosphorsauren Salze.

Koene*) hat ferner zu zeigen gesucht, welches der richtige Neutralitäts-Zustand für Arseniksäure und für Phosphorsäure sei. Derselbe findet statt, wenn 1 Atom Säure mit 1 Atom Basis verbunden ist, indem der Neutralitäts-Zustand nur aus der Zusammensetzung berechnet werden

*) Bulletin de l'Acad. roy. de Bruxelles. X, Nr. 8.

soll. Es hat keine Bedeutung, dass diese Salze rein sauer schmecken und Lackmuspapier röthen; dies rührt von der starken elektronegativen Eigenschaft dieser Säuren her, zu deren Aufhebung nicht 1 Atom von der Basis hinreicht. Er findet, dass es von mir ein Irrthum gewesen sei, dieses nicht eingesehen, sondern der Theorie zum Trotz diese Salze als saure betrachtet zu haben. Tot capita, tot sensus.

Chlorsaure Salze.

Fordos und Gelis*) haben zu zeigen gesucht, dass Chlorsäure kein Zink oder Eisen auf Kosten von Wasser auflösen kann, ohne gleichzeitig auch reducirt zu werden. Dies ist nach ihren Versuchen insbesondere der Fall, wenn die Säure verdünnt ist. Das Metall oxydirt sich auf Kosten eines Theils der Säure, um sich als Oxyd mit einem anderen Theil von der Säure zu vereinigen, das frei gewordene Chlor tritt mit einem andern Theil Metall zusammen und die Lösung erhält die Eigenschaft, Chlorsilber mit salpetersaurem Silberoxyd zu bilden. Gay-Lussac hat inzwischen gezeigt, dass die concentrirte Säure das Zink mit rascher Gasentwickelung auflöst. Hier geschieht also ungefähr dasselbe wie bei der Salpetersäure, welche, wenn sie verdünnt ist, mit Eisen, Zink und Zinn die Bildung von einer Portion Ammoniak veranlasst.

Wächter**) hat eine verdienstvolle Arbeit vorgenommen, indem er die chlorsauren Salze näher studirte, von denen viele wenig bekannt waren. Diese Salze sind von ihm im Allgemeinen dadurch

*) Journ. de Pharm. et de Ch. IV, 346.
**) Journ. für pract. Ch. XXX, 321.

dargestellt worden, dass er die Säure mit der Base oder mit dem kohlensauren Salz derselben sättigte, oder auch indem er das Barytsalz mit einem schwefelsauren Salz zersetzte.

Das *Natronsalz* krystallisirt in Würfeln mit Tetraëder- oder Dodecaëderflächen. Es ist wasserfrei, wird von 3 Theilen kaltem und von viel weniger siedendem Wasser aufgelöst, ist aber wenig in Alkohol löslich. Es gibt ungefähr bei derselben Temperatur, wie das Kalisalz, Sauerstoffgas, aber das zurückbleibende Chlornatrium reagirt alkalisch.

Das *Lithionsalz* ist sehr leicht löslich und erstarrt beim Verdunsten in einem Exsiccator zu einer krystallinischen Masse. Das krystallisirte Salz enthält 1 Atom oder 9,1 Proc. Wasser. Es schmilzt bei + 50° und giebt bei + 140° Wasser, Sauerstoffgas und ein wenig Chlor. Nach beendigter Gasentwicklung bleibt ein alkalisches Chlorlithium zurück. Das Salz zerfliesst in der Luft.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird am besten aus dem Barytsalz mit kohlensaurem Ammoniak bereitet. Es schiesst im Exsiccator in prismatischen etwas unregelmässigen, wasserfreien Krystallen an, welche leicht löslich in Wasser, aber wenig löslich in wasserfreiem Alkohol sind. Bei + 102° wird es auf ein Mal mit rothem Feuer zersetzt.

Das *Barytsalz* wird am besten erhalten, wenn man chlorsaures Kali durch Fluorkieselwasserstoffsäure im geringen Ueberschuss zersetzt, und die filtrirte Säure mit kohlensaurem Baryt sättigt. Es krystallisirt unter Lichtentwickelung und bildet dann rhombische Prismen mit zweiseitiger Zuspitzung. Es enthält 1 Atom oder 5,88 Proc.

Wasser, welches bei + 120° weggeht. Bei + 250° fängt es an Sauerstoffgas zu entwickeln, über + 400° schmilzt es und gibt dann allen Sauerstoff ab. Das zurückbleibende Chlorbarium ist ein wenig alkalisch. Beim raschen Erhitzen zersetzt es sich mit Explosin.

Das *Strontiansalz* schiesst im Exsiccator aus einer syrupdicken Lösung in grossen pyramidalen Krystallen an, die wasserfrei sind, beim Erhitzen zerspringen, rasch in der Luft zerfliessen und sich nicht in Alkohol lösen. Das Salz schmilzt über + 400° und gibt Sauerstoffgas mit Zurücklassung von Chlorstrontium.

Das *Kalksalz* krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, die am Ende schief abgestumpft sind. Sie enthalten 2 Atome oder 14,1 Proc. Wasser, zerfliessen in der Luft, lösen sich leicht in Alkohol und färben die Flamme desselben roth. Erhitzt man es rasch etwas über + 100°, so schmilzt es in seinem Krystallwasser, aber beim langsamen Erhitsen geht das Wasser ohne Schmelzen des Salzes weg, so dass es dabei wasserfrei wird. Es schmilzt ungefähr bei + 400° und gibt dann Sauerstoffgas.

Das *Talkerdesalz* bildet eine krystallinische blättrige Masse, welche 6 Atome oder 35,98 Proc. Wasser enthält. Es zerfliesst und ist leicht löslich in Alkohol. Es schmilzt bei + 40° und fängt bei + 120° an Wasser, Sauerstoffgas und Chlorgas zu geben.

Das *Manganoxydulsalz* wird leicht in aufgelöster Form aus dem Barytsalz mit schwefelsaurem Manganoxydul erhalten. Die Lösung verträgt das Kochen, aber während der Verdunstung wird sie

bei einem gewissen Concentrationsgrade in Mangansuperoxyd, Chlorgas und Sauerstoffgas zersetzt. Wird die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, so färbt sie sich durch neu gebildetes schwefelsaures Manganoxyd intensiv roth. Beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure erhält man einen krystallinischen Niederschlag von Superoxyd, gemengt mit schwefelsaurem Manganoxydul, welches in der starken Säure unlöslich ist.

Das *Eisenoxydulsalz* kann auf ähnliche Weise erhalten werden und gibt eine wenig gefärbte Auflösung, die sich bald färbt und ein zimmetbraunes basisches chlorsaures Eisenoxydsalz absetzt, mit Zurücklassung einer tiefrothen Lösung von chlorsaurem Eisenoxyd und von Eisenchlorid.

Das *Zinnoxydulsalz* kann auch in aufgelöster Form erhalten werden, indem man das Oxydul in der Säure auflöst, aber nach wenigen Minuten erwärmt sie sich und es entstehen darin Detonationen, worauf sie sich zuletzt in eine gallertartige Masse verwandelt. Die Detonationen rühren wahrscheinlich von der Reduction der Säure zu niedrigeren Oxydationsgraden her, die beim Erhitzen der Masse explodiren.

Das *Zinkoxydsalz* kann in Gestalt einer krystallinischen Masse erhalten werden, welche 6 Atome oder 31,82 Proc. Wasser enthält. Es zerfliesst und ist leicht löslich in Alkohol. Schmilzt bei 60° und fängt ein wenig darüber an Wasser, Sauerstoffgas und Chlorgas zu geben. Zuletzt bleibt Zinkoxyd zurück.

Das *Kadmiumoxydsalz* schiesst in prismatischen Krystallen an, welche 2 Atome oder 11,45 Proc.

Wasser enthalten. Es zerfliesst in der Luft und löst sich in Alkohol auf. Schmilzt bei + 80° und fängt dann an zersetzt zu werden. In stärkerer Hitze schmilzt es zu einer grauen Masse, welche ein basisches Chlorür ist. Wasser zieht Chlorkadmium aus und lässt ein farbloses, noch basischeres Salz zurück, welches leicht Kohlensäure aus der Luft anzieht, worauf Chlorkadmium durch Wasser aufgelöst werden kann.

Das *Nickeloxydsalz* krystallisirt in schönen, dunkelgrünen, regulären Octaedern, welche 6 Atome oder 32,34 Proc. Wasser enthalten, in der Luft zerfliessen, und sich leicht in Alkohol auflösen. Schmilzt bei + 80° und fängt bei + 140° an, Wasser, Chlorgas und Sauerstoffgas zu geben. Bei + 200° bleibt ein Gemenge von Superoxyd und Chlornickel zurück, welches beim gelinden Glühen gelbgrau wird und dann ein basisches Chlornickel ist, welches in strenger Glühhitze Chlor verliert und in Oxyd von silbergrauer Farbe verwandelt wird.

Das *Kobaltoxydsalz* verhält sich zu dem vorhergehenden Salz in allen Beziehungen gleich, aber es hat eine rothe Farbe.

Das *Bleioxydsalz* verträgt das Einkochen bis zur Krystallisation und krystallisirt in rhombischen, am Ende gerade abgestumpften Prismen, die 1 Atom oder 4,59 Proc. Wasser enthalten. Das Salz ist durchsichtig und glänzend, aber es wird in der Luft bald matt und undurchsichtig. Es zerfliesst nicht, aber es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, und verliert sein Wasser bei + 150°. Bei + 200° wird es auf ein Mal mit Brausen zersetzt, indem sich Chlor und

Sauerstoff gasförmig entwickeln, während eine halbgeschmolzene Masse von Bleisuperoxyd und Chlorblei zurückbleibt, die im Glühen Sauerstoffgas gibt und ein gelbes basisches Chlorblei von constanter Zusammensetzung, $= 2\mathrm{Pb}\mathrm{Cl} + \dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}$, zurücklässt.

Das *Wismuthoxydsalz* kann in aufgelöster Form erhalten werden, aber beim Erkalten setzt sich ein höheres Wismuthoxyd ab, während sich unterchlorige Säure entwickelt.

Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt sehr schwierig aus einer syrupdicken Lösung und erst bei einer starken Abkühlung. Es bildet dunkelgrüne, reguläre Octaeder, die jedoch selten recht regelmässig werden. Sie enthalten 6 Atome oder 31,95 Proc. Wasser. Das Salz ist zerfliesslich und löslich in Alkohol. Es schmilzt bei + 65° und bleibt dann beim Erkalten bis zu + 20° flüssig. Bei + 100° bildet es Gasblasen, wovon jede detonirt. Es ist wasserfreie Chlorsäure, welche weggeht, während ein grünes basisches Salz zurückbleibt, welches sich darauf nicht eher als bei + 200° zersetzt. Dieses basische Salz ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in verdünnter Salpetersäure, und es fällt dann nicht ein Silbersalz, woraus folgt, dass es kein Chlorid enthält.

Das *Quecksilberoxydsalz* schiesst im Exsiccator bis auf den letzten Tropfen in langen, prismatischen, durchsichtigen Krystallen an, die in der Luft matt und undurchsichtig werden. Vor dieser Veränderung ist dieses Salz leichtlöslich in Wasser und in Alkohol. Nach derselben lässt es einen weissen Rückstand zurück, der beim

Kochen schwarz wird. Das Salz enthält nur Oxydul. Bei + 250° gibt es Sauerstoffgas und lässt basisches Quecksilberchlorid zurück, aus dem das Chlorid unter + 370° sublimirt werden kann, mit Zurücklassung von Oxyd.

Wird die Lösung dieses Salzes im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, so erhält man das Salz unlöslich in Wasser. Nachdem das Wasser aufgelöst hat, was noch löslich davon sein kann, so bleibt es in Gestalt eines weissen Pulvers zurück, welche dieselbe Zusammensetzung hat wie das lösliche Salz. Vauquelin hat dies unlösliche Salz beschrieben.

Das *Quecksilberoxydsalz* krystallisirt in Tafeln, die eigentlich Octaëder mit abgestumpften Spitzen sind, und wo diese Abstumpfung die grösste Fläche bildet. Es ist basisch und besteht aus 2 Atomen Oxyd auf 1 Atom Säure. Enthält 1 Atom oder 2,96 Proc. Wasser. Es wird beim Erhitzen zersetzt und gibt ähnliche Producte wie das Oxydulsalz. Beim raschen Erhitzen zersetzt es sich plötzlich und dann entwickelt es auch Chlor. Durch Wasser wird es in ein lösliches saures und in ein unlösliches basisches Salz zersetzt. Beim Reiben mit brennbaren Körpern brennt es ab, aber ohne Explosion.

Das *Silberoxydsalz* schiesst in rechtwinkligen, am Ende gerade abgestumpften Prismen an, die kein Wasser enthalten. Es ist löslich in 5 Theilen kalten Wassers, so wie auch in Alkohol. Beim raschen Erhitzen zersetzt es sich mit Explosion, aber langsam erwärmt schmilzt es bei + 230° und fängt bei + 270° an, in Chlorsilber und in Sauerstoffgas zersetzt zu werden. Es

detonirt mit brennbaren Körpern durch einen Schlag heftiger als das Kalisalz.

In kaustischem Ammoniak aufgelöst und die Lösung verdunstet gibt es *chlorsaures Silberoxyd-Ammoniak*, welches in prismatischen, in Wasser und in Alkohol leicht löslichen Krystallen anschiest, welche 2 Atome oder 15,19 Proc. Ammoniak enthalten. Das Salz schmilzt bei + 100° und verliert das Ammoniak, welches allmälig weggeht, so dass, wenn die Temperatur nicht + 270° übersteigt, chlorsaures Silberoxyd zurückbleibt. Beim raschen Erhitzen explodirt es mit Feuer-Phänomen. Die Auflösung dieses Salzes gibt beim Vermischen mit Kali Berthollet's Knallsilber.

Chlorigsaure Salze.

Millon *) hat einige chlorigsaure Salze studirt. Sie werden aus der freien Base mit chloriger Säure erhalten. Kohlensaure Salze werden durch diese Säure nicht zersetzt.

Das *Kalisalz*. Vermischt man Kalihydrat mit in Wasser aufgelöster chloriger Säure, so verschwindet die Farbe, aber mehrere Umstände scheinen auszuweisen, dass die Vereinigung nicht eher als nach einer Stunde stattgefunden hat. Wird die chlorige Säure im Ueberschuss zugesetzt, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, die ein saures Salz zu sein scheint. Beim Verdunsten im Wasserbade geht der Ueberschuss an Säure weg, und man erhält eine farblose Salzmasse, die zerfliesst. Je rascher die Verdunstung geschieht, desto besser erhält man das Salz unzersetzt. Bei freiwilliger Verdunstung oder im

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVI, 306.

luftleeren Raume erhält man nichts anderes, als ein Gemenge von Chlorkalium mit chlorsaurem Kali. Das trockne Salz wird bei + 160° in chlorsaures Kali und Chlorkalium verwandelt, wobei es grüngelb wird.

Das *Natronsalz* ist dem vorhergehenden ähnlich, zerfliesslich, kann ohne Umsetzung geschmolzen werden, welche jedoch wenige Grade darüber, nämlich bei + 250° stattfindet, wobei es ebenfalls grüngelb wird.

Das *Barytsalz* ist leicht löslich. Nachdem die Vereinigung des Barythydrats mit chloriger Säure stattgefunden hat, wird die Lösung bis zur Salzhaut eingekocht und dann in den luftleeren Raum über Schwefelsäure gestellt, worauf das Salz daraus anschiesst. Beim langsameren Verdunsten wird es zersetzt, aber weniger stark wie die vorhergehenden. Das wasserfreie Salz setzt sich bei + 235° um.

Das *Strontiansalz* verträgt noch besser die langsame Verdunstung. Es ist zerfliesslich und setzt sich bei + 208° um.

Das *Bleioxydsalz* wird am leichtesten durch Fällung des Barytsalzes mit salpetersaurem Bleioxyd erhalten. Am besten ist es, dem Barytsalze einen grossen Ueberschuss an chloriger Säure zuzusetzen, und zu vermeiden, dass mehr Bleisalz hinzukommt, als ausgefällt wird. Der Niederschlag ist schön schwefelgelb und unlöslich in Wasser. Bei + 126° zersetzt er sich mit einer Art Explosion. Beim Behandeln mit Wasserstoffsulfid wird er zuerst schwarz, aber nachher weiss, und dann ist er schwefelsaures Bleioxyd. Im Ue-

brigen wird es schwierig durch verdünnte Säure zersetzt.

Das *Silberoxydsalz* wird erhalten, wenn man chlorigsaures Kali oder Natron mit überschüssigem Alkali durch salpetersaures Silberoxyd niederschlägt. Der Niederschlag, ein Gemenge von Oxyd und dem gefällten Salze, wird mit der Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, die erhaltene Lösung von dem zurückgebliebenen Oxyd abfiltrirt, und erkalten gelassen, wobei sie das Salz in Gestalt von gelben Krystallen absetzt. Das Salz, welches neutral völlig das Sieden verträgt, verwandelt sich bei einem Ueberschuss an chloriger Säure dadurch in Chlorür und in chlorsaures Salz. Bei 105° explodirt es. Mit Schwefel gemengt brennt dieser ab, was auch mit dem Bleisalze stattfindet.

Mit *Quecksilberoxyd* konnte keine Verbindung hervorgebracht werden.

Jodsaure Salze.

Millon *) hat verschiedene jodsaure Salze untersucht.

Zweifach-jodsaures Kali enthält 1 Atom oder 2,31 Proc. Wasser, welches bei + 130° anfängt wegzugehen und bei + 150° völlig entfernt wird.

Dreifach-jodsaures Kali enthält 1 Atom oder 3,19 Proc. Wasser = $\dot{K}\ddot{\ddot{I}}^{3} + \dot{H}$, wovon es bei + 170° 2,7 oder $\frac{5}{6}$ und das übrige $\frac{1}{6}$ bei + 140° verliert. Millon legt auf dieses $\frac{1}{6}$ theoretischen Werth, welches etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Proc. ausmacht. Man sollte sagen, dass das Salz dann aus $5\dot{K}\ddot{\ddot{I}}^{3}$ + $(\dot{K}\ddot{\ddot{I}}^{3} + \dot{H})$ bestehe.

*) Ann. de Ch. et de Phys. IX, 407.

Millon hat gefunden, dass ein basisches jodsaures Kali nicht existirt.

Die Verbindung von *zweifach-jodsaurem Kali* mit *Chlorkalium* enthält nach seinen Versuchen 1 Atom Wasser, dessen anfangendes Weggehen die Ursache ist, dass die Krystalle in der Luft trübe werden. Die Verbindung von zweifach-jodsaurem und zweifach-schwefelsaurem Kali enthält 2 Atome oder 2,28 Proc. Wasser; aber er betrachtet sie als eine Verbindung von neutralem schwefelsauren Kali mit wasserhaltiger Jodsäure, indem dann das Wasser nur 1 Atom ausmacht $= \dot{K}\dddot{S} + \dot{H}\ddot{\ddot{I}}$.

Jodsaures Natron krystallisirt mit mehreren Wassergehalten. Das Salz, welches aus einer Lösung während der Verdunstung bei oder über + 70° anschiesst, ist wasserfrei. Darunter werden Salze erhalten, welche fatisciren und welche über Schwefelsäure Wasser verlieren, bis davon nur noch 2 Atome oder 8,35 Proc. übrig sind.

Das Salz, welches man bei + 10° krystallisiren lässt, während man die Lösung allmälig bis zu 0° abkühlt, bildet eine reichliche Krystallisation, die 16 Atome oder 42,15 Proc. Wasser enthält. Millon gibt an, dass er das Salz mit 12 und mit 10 Atomen Wasser erhalten habe, aber er führt nichts über die Formen der Krystalle an, so wie auch nichts über die Methode sie zu erhalten, sondern er erwähnt nur, dass man bei den Versuchen auf solche Wassergehalte stosse.

Lässt man das Salz bei + 20° anfangen zu krystallisiren, so erhält man zuerst grosse octaëdrische Krystalle, welche 6 Atome oder 21,45 Proc. Wasser enthalten, darauf, wenn die Flüssig-

keit weniger salzhaltig wird, nadelförmige Krystalle, welche 4 Atome oder 15,4 Proc. Wasser enthalten, und zuletzt erhält man aus derselben Lösung Büschel von Krystallnadeln, die von den vorhergehenden sehr verschieden sind, und welche nur 2 Atome oder 8,35 Proc. Wasser enthalten.

Von diesen verschiedenen Wassergehalten hat Rammelsberg schon vor ihm die mit 2 und mit 10, und Penny den mit 6 Atomen entdeckt.

Die Jodsäure bildet mit Natron kein basisches Salz, aber dagegen bildet sie damit saure Salze, die nicht krystallisiren, sondern zu weissen oder gummiähnlichen Massen erstarren.

Jodsaurer Baryt. Wenn dieses Salz aus Jodsäure mit Barytwasser bereitet wird, so fällt ein wenig Baryterde mit dem neutralen Salz nieder, die durch Kochen mit freier Jodsäure im Ueberschuss gesättigt werden muss, worauf die Säure mit siedendem Wasser wieder ausgewaschen wird. Wird das Barytsalz mit salpetersaurem Baryt oder mit Chlorbarium ausgefällt, so schlägt sich immer ein wenig von dem Fällungsmittel mit nieder, welches auf ähnliche Weise entfernt werden muss. Die Ursache dieser Fällungen liegt wahrscheinlich darin, dass die krystallinischen Körner, welche den Niederschlag bilden, ein wenig von der Flüssigkeit einschliessen, von der sie in ihrem Bildungsmomente umgeben werden, und deren Wegwaschung dann mechanisch verhindert wird. Ist diese Vermuthung richtig, so dürfte wohl ein Zerreiben des Niederschlags auf einer Porphyrplatte dem Auskochen mit der Säure vorangehen müssen. Das erhaltene Barytsalz ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches 1 Atom

oder 3,57 Proc. Wasser enthält, das bei + 130°
weggeht.

Jodsaure Strontianerde enthält 1 Atom oder
3,93 Proc. Wasser.

Jodsaure Kalkerde schlägt sich, gebildet durch
doppelte Zersetzung, nach einer Weile in kleinen
glänzenden Krystallen nieder, welche 6 Atome
oder 21,74 Proc. Wasser enthalten. Sie fatiscirt
bei + 60° langsam, und bei + 150° verliert sie
5 Atome oder 18,11 Proc. Wasser, und bei + 190°
geht das letzte Atom oder 4,42 Procent von dem
bei + 150° getrockneten Salze weg.

Jodsaure Talkerde krystallisirt und enthält 4
Atome oder 16,14 Proc. Wasser. Von diesem
Wasser gehen 3⅞ Atome bei + 150° verloren,
mit Zurücklassung von ⅛ Atom, gleichwie bei
dem Kalisalze, welches erst bei + 210° weggeht.
Das Salz, welches alles Wasser verloren hat, ist
nicht mehr in Wasser löslich, und es konnte
durch ein 48stündiges Kochen mit seiner 500fachen Gewichtsmenge Wassers nicht völlig aufgelöst erhalten werden.

Jodsaures Kupferoxyd. Setzt man eine Lösung von Jodsäure zu einer etwas concentrirten
Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem
Kupferoxyd, so schlägt sich jodsaures Kupferoxyd
in Gestalt eines voluminösen, blauweissen Körpers nieder, der sich wieder auflöst, wenn man
ihn mit der Flüssigkeit durchrührt. Dieses lösliche
Salz scheint eine grössere Menge von Krystallwasser zu enthalten, die es bald verliert, so dass
es sich dann in feinen blauen Krystallkörnern
niederschlägt. Sind die Lösungen verdünnter,
so bleibt dieses Salz aufgelöst und gibt nach ei-

ner Weile den blauen krystallinischen Niederschlag. Es ist ein neutrales Salz, welches 1 Atom oder 4,18 Proc. Wasser enthält. Giesst man aber Jodsäure auf ein Kupferoxydhydrat, welches lange mit siedendem Wasser ausgewaschen oder eine Zeitlang aufbewahrt worden ist, so verwandelt es sich in ein grauliches olivenfarbiges Pulver, welches denselben Wassergehalt hat, aber während das erstere seinen ganzen Wassergehalt bei + 230° bis 240° verliert, so gibt das letztere ihn nicht eher völlig ab als bei + 270° bis 280°. Millon fand, dass es unter dieser Temperatur nur $\frac{2}{3}$ von diesem Wasser verliert. Der Versuch gab 3,19 bis 3,27 Proc. Wasser, anstatt 2,83, was $\frac{2}{3}$ entsprechen würde, und er betrachtet dies als von organischen Stoffen abhängig. Das erhitzte Salz wäre also $= 3\dot{C}u\ddot{\ddot{I}} + \dot{H}$.

Wird geglühtes Kupferoxyd mit einer hinreichenden Lösung von Jodsäure übergossen und damit umgeschüttelt, so vereinigt es sich mit der Jodsäure ohne dabei sein Ansehen zu verändern. Kocht man es aber mit der Säure, so verwandelt es sich in das eben angeführte olivenfarbige Salz. Das schwarze Salz enthält auch Wasser, welches zwischen + 270° und 280° davon weggeht, aber es beträgt nicht mehr als 2,6 Proc. und dabei 31,22 Proc. Kupferoxyd. Nach diesen Versuchen scheint das Salz $= 3\dot{C}u^2\ddot{\ddot{I}} + \dot{H}$ zu sein, in welchem Fall es nach einer theoretischen Berechnung 31,49 Proc. $\dot{C}u$ und 2,38 Proc. $\dot{H}$ enthält.

Millon macht sich eigne Vorstellungen über die Ursache dieser Atombrüche. Bei der Jodsäure, S. 76, führte ich an, dass er gefunden

hat, dass sie mit mehreren Wassergehalten erhalten wird, und er betrachtet sie also als basische Kupferoxydsalze, verbunden mit Jodsäure mit einem kleineren Wassergehalt, z. B. $\dot{C}u^5\ddot{\bar{I}} + \dot{H}\ddot{\bar{I}}^2$ und $\dot{C}u^6\ddot{\bar{I}} + \dot{H}\ddot{\bar{I}}^2$. Aber die Annahme eines basischen Salzes in Verbindung mit freier Säure, um die einfache Erklärung von 1 Atom Wasser mit mehreren Atomen Salz aufzugeben, scheint nicht gut mit gewöhnlichen Ansichten zusammenzuhängen.

Ich muss bei dieser Gelegenheit daran erinnern, dass Rammelsberg schon mehrere Jahre früher (Jahresb. 1840, S. 235) alle diese Salze untersucht und zum Theil dieselben Resultate und für einige derselben abweichende Wassergehalte bekommen hat. Insbesondere findet dies bei dem Kalksalze statt, worin er offenbar das zuletzt weggehende Wasseratom übersehen hat, indem er das Salz, nachdem es 5 Atome verloren hatte, als wasserfrei betrachtete, so wie auch bei dem Kupfersalze, dessen Wassergehalt er = 6,38 Proc. oder zu 3 Atomen auf 2 Atome Salz fand.

Einige chromsaure Salze.

Malaguti und Sarzeau*) haben Versuche über einige chromsaure Salze und über deren Verhalten zu Ammoniak angestellt.

Chromsaures Kupferoxyd.

Chromsaures Kupferoxyd. Wenn man kohlensaures Kupferoxyd in Chromsäure auflöst, so erhält man ausser einem basischen Salze, welches sich niederschlägt, ein aufgelöstes Salz, welches sich nicht ohne Zersetzung verdunsten lässt. Das aufgelöste Salz ist *zweifach-chromsaures Kupfer-*

*) Ann. de Ch. et de Phys. IX, 431.

oxyd. Vermischt man dagegen siedend eine Lösung von neutralem chromsaurem Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so erhält man einen chocolatefarbigen Niederschlag, und eine saure Lösung. Der erhaltene Niederschlag besteht nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser und Trocknen aus 62,01 Proc. Kupferoxyd, 20,38 Proc. Chromsäure und 17,61 Proc. Wasser $= \dot{C}u^4\dddot{C}r + 5\dot{H}$.

Wird dieses Salz noch feucht mit ein wenig Wasser angerührt und Ammoniakgas hineingeleitet, so löst sich das Salz zu einem schön grünen Liquidum auf, welches unter 0° schöne dunkelgrüne rhombische Prismen absetzt, die zuweilen 1 bis 2 Centimeter lang erhalten werden können. Dieses Salz ist das vorhin, S. 143, angeführte $= \dot{C}u^3\dddot{C}r^2 + 5NH^3 + \dot{H}$. In der Luft verliert es bald sein Ammoniak. Durch Wasser wird es in ungelöst bleibendes basisches Salz und in chromsaures Ammoniak zersetzt, während sich ein Theil von dem Salze in dem Ueberschuss an Ammoniak auflöst. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt, es decrepitirt mit Feuerfunken, und gibt Wasser und Ammoniak.

Dasselbe basische Ammoniaksalz wird auch erhalten, wenn man das lösliche zweifach-chromsaure Kupferoxyd mit Ammoniak behandelt.

Chromsaures Zinkoxyd.

Behandelt man kohlensaures Zinkoxyd mit Chromsäure, so bildet sich ein gelber, krystallinisch-pulverförmiger Körper, der unlöslich ist, und welcher eben so zusammengesetzt ist, wie das eben angeführte basische Kupfersalz. Er besteht aus 62,66 Zinkoxyd, 20,37 Chromsäure und 17,35 Wasser $= \dot{Z}n^4\dddot{C}r + 5\dot{H}$.

Wird dieses Salz mit Chromsäure gekocht so lange sich davon noch etwas auflöst, so erhält man ein lösliches Zinksalz, welches nach dem Verdunsten nicht anschiesst. Es besteht aus $\dot{Zn}^2\dddot{Cr}^5$. Aus Kopp's Versuchen (Jahresb. 1844, S. 173) ist bekannt, dass es ein neutrales krystallisirendes Salz gibt; dies ist also nichts anderes, als ein Gemenge von diesem mit Bichromat, welches die Krystallisation verhindert.

Giesst man auf das gefällte basische Salz concentrirtes kaustisches Ammoniak, und lässt man es damit in einer verschlossenen Flasche 12 Stunden lang stehen, leitet dann Ammoniakgas bis zur Sättigung hinein, und lässt es wieder stehen, wiederholt die Sättigung von Neuem und führt damit solange fort, bis nichts mehr ungelöst ist, so erhält man allmälig eine Lösung, die mit Alkohol vermischt wird, bis dadurch kein Niederschlag mehr entsteht, worauf man von Neuem Ammoniakgas von Zeit zu Zeit hineinleitet. Man beendigt die Operation, wenn eine Menge von kleinen gelben Würfeln in der Flüssigkeit suspendirt ist, durch welche dieselbe sich verdickt. Diese kleinen Würfeln sind neutrales chromsaures Zinkoxyd-Ammoniak $= \dot{Zn}\dddot{Cr} + 2NH^3 + 5\dot{H}$. Sie sind in kaustischem Ammoniak auflöslich und daraus durch Alkohol fällbar. Wasser scheidet daraus basisches chromsaures Zinkoxyd ab und löst chromsaures Ammoniak auf nebst ein wenig von dem Ammoniaksalze in freiem Ammoniak aufgelöst.

Wird das lösliche chromsaure Zinksalz mit Ammoniak im Ueberschuss vermischt, und dann

Alkohol hinzugefügt, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von mikroscopischen Krystallen, farrnkrautähnlich vereinigt. Diese sind ein mit Ammoniak verbundenes Doppelsalz, welches aus $\dot{N}H^4\ddot{C}r + 2\dot{Z}n\ddot{C}r + 4NH^3 + 8\dot{H}$ besteht.

Chromsaures Kadmiumoxyd.

Sie fanden, dass Chromsäure kohlensaures Kadmiumoxyd auflöst und damit ein saures Salz bildet, welches gleichwie das Zinksalz aus 1 Atom neutralem Salz und 1 Atom zweifach-chromsaurem Salz besteht, und welches nicht krystallisirt erhalten werden kann.

Aber als sie eine Lösung von chromsaurem Kali im Sieden mit einem aufgelösten Kadmiumoxydsalz fällten, so erhielten sie ein basisches Salz, welches sie mit Wasser auskochten, bis sich die Farbe desselben durch das Sieden nicht mehr veränderte. Es war dann ein schweres Pulver von orangegelber Farbe, welches aber unter dem Mikroscope aus sechsseitigen Tafeln zu bestehen schien. Es ist nicht ganz unlöslich in Wasser, das aber, wiewohl es nur wenig auflöst, doch dadurch gelb wird. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus 64,38 Oxyd, 21,06 Säure und 14,56 Wasser $= \dot{C}d^3\ddot{C}r^2 + 8\dot{H}$.

Unter Beobachtung der beim Zinksalz angeführten Behandlung kann man eine krystallisirte Verbindung mit Ammoniak erhalten, die ein gelbes krystallinisches Pulver ist, welches sich unter dem Mikroscope theils aus sechsseitigen Pyramiden, theils aus sechsseitigen Prismen mit dreiseitiger Zuspitzung ausweist. Es ist $= \dot{C}d\ddot{C}r + 2NH^3 + 3\dot{H}$, und es verhält sich beim Er-

hitzen in der Luft und zu Wasser eben so, wie das entsprechende Zinksalz.

Auf ähnliche Weise, wie aus dem löslichen Zinksalze, erhält man aus dem löslichen Kadmiumoxydsalze mit Ammoniak ein gleich zusammengesetztes Ammoniak-Doppelsalz.

Sie geben an, dass ein entsprechendes schwefelsaures Salz erhalten wird, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kadmiumoxyd mit Ammoniak vermischt und die Flüssigkeit durch Alkohol niederschlägt $= \dot{C}d\dddot{S} + 2NH^3 + 3\dot{H}$.

Chromsaures Nickeloxyd.

Die Chromsäure löst kohlensaures Nickeloxyd auf, bis sie damit ein Bichromat gebildet hat, aber sie scheint damit eben so wenig, wie die vorhergehenden, ein neutrales Salz zu bilden, denn wenn man die Lösung von einem neutralen Nickelsalz im Sieden mit neutralem chromsauren Kali fällt, so erhält man einen Niederschlag, welcher die Farbe von spanischem Schnupftaback hat, und keine krystallinische Textur besitzt. Derselbe enthält 58,60 Nickeloxyd, 20,33 Chromsäure und 21,07 Wasser $= \dot{N}i^4\dddot{C}r + 6\dot{H}$.

Uebergiesst man dieses Salz mit kaustischem Ammoniak, so verwandelt es sich in ein schweres gelbgrünes, krystallinisches Pulver, welches sich unter dem Mikroscope als gerade rectanguläre Säulen ausweist. Es ist $\dot{N}i\dddot{C}r + 3NH^3 + 3\dot{H}$. Aus dem löslichen Nickelsalze gibt Ammoniak dieselbe Verbindung, wie mit dem basischen Salze.

Chromsaures Kobaltoxyd.

Durch doppelte Zersetzung gibt Kobalt, gleichwie die vorhergehenden, ein basisches Salz, welches nach ihrer Analyse aus $\dot{C}o^3\dddot{C}r + 4\dot{H}$ besteht. Aber dasselbe gibt mit Ammoniak zwei gemengte

Verbindungen, von denen die eine orangegelbe Nadeln und die andere eine durchsichtige, rubinrothe, formlose Masse bildet, die sie nicht sicher scheiden konnten. Von diesen ist sicher die eine ein ammoniakhaltiges Sesquioxydsalz gewesen.

Chromsaures Talkerde Ammoniumoxyd.

Wird zweifach-chromsaure Talkerde mit Ammoniak gesättigt und verdunstet, so erhält man ein in klaren, gelben Krystallen angeschossenes Salz, welches mit dem entsprechenden schwefelsauren Doppelsalze isomorph ist und aus $\dot{N}H^4\ddot{C}r + \dot{M}g\ddot{C}r + 6\dot{\bar{H}}$ besteht.

Der Zweck bei der Untersuchung dieser Salze scheint der gewesen zu sein, darzulegen, dass diese Verbindungen von Ammoniak mit Metallsalzen aus Ammoniumoxyd und einer Verbindung von Metalloxyd mit Ammoniak bestehen. Diese Chemiker haben diesen Gegenstand sehr ausführlich behandelt und die Sache durch eine Art Verbesserung der chemischen Formeln noch deutlicher zu machen gesucht, von der Art, dass man den Text genau durchlesen muss, um sie zu verstehen. Dagegen haben sie ganz vergessen, dass es solche Salze gibt, wo das zur Bildung von Ammoniumoxyd erforderliche Wasser fehlt, dass manche von diesen Salzen ohne bemerkenswerthe Veränderung in den Eigenschaften erhalten werden, zuweilen mit und zuweilen ohne Wasser, dass sich z. B. Chlorcalcium mit Ammoniak vereinigt, dass die Salze, welche Ammoniak aufnehmen, gewöhnlich auch Phosphorwasserstoff aufnehmen, und dass also diese Art von Verbindungen einer grossen Klasse von Verbindungen von eigner Art angehört, wo die Annahme einer Am-

moniumoxydbildung unzulässig ist, und wo sie ähnliche Verbindungen in verschiedene Klassen trennt.

Basisches chromsaures Manganoxydul.

Warrington*) hat angegeben, dass sich, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit einer Lösung von neutralem chromsauren Kali vermischt, das Gemische, besonders wenn die Lösungen verdünnt sind, anfangs klar erhält und eine tief orangerothe Farbe bekommt. Aber allmälig bildet sich darin an der Oberfläche und an der Innenseite des Glases ein krystallinischer Absatz, der allmälig zu feinen Nadeln von dunkler Chocolatefarbe auswächst, ausgehend von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte. Aus einer concentrirten Lösung scheidet er sich rascher in runden Körnern ab. Derselbe ist ein basisches Salz $= \dot{M}n^2\dddot{C}r + 2\dot{H}$. Er ist mit brauner Farbe durchscheinend und löst sich vollkommen in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure. Die Lösung hat eine orangegelbe Farbe.

Antimonsaure Salze.

Fremy**) hat gefunden, dass die Antimonsäure basische Salze bilden kann, in welchen 2 Atome von der Säure mit 3 Atomen von der Basis, und 1 Atom Säure mit 2 Atomen Basis verbunden sind. Diese Salze mit Kali hat er krystallisirt erhalten, aber er hat sie nicht beschrieben und auch nicht angegeben, wie sie erhalten werden.

Natronsalz.

Er hat darauf aufmerksam gemacht, dass das Natronsalz so schwerlöslich in Wasser ist, dass es mit dem Kalisalze ausgefällt werden und sehr

*) L'Institut, Nr. 513, p. 366.

**) Journ. f. pract. Chem. XXIX, 86.

kleine, einem Kalisalze eingemengte Quantitäten von Natron angeben kann. Eine Flüssigkeit, welche $\frac{1}{550}$ ihres Gewichts von einem Natronsalz aufgelöst enthält, gibt mit antimonsaurem Kali einen deutlichen Niederschlag. Dieser entsteht nicht im Moment der Vermischung, sondern erst nach einer Weile. Wenn dieses Reactionsmittel auf Natron auch nicht zu analytischen Bestimmungen anwendbar sein sollte, was jedoch in den von ihm versuchten Fällen geschehen kann, so ist es jedenfalls hinreichend zuverlässig für industrielle Prüfungen, wo man Kali oder die Salze desselben auf eine Einmengung von Natron oder von Salzen davon zu untersuchen hat.

Wackenroder *) hat dieses Verhalten genauer untersucht und hat gefunden, dass bei der Vermischung von einer verdünnten Lösung eines Natronsalzes mit antimonsaurem Kali nicht sogleich ein Niederschlag entsteht, dass sich aber nach nicht sehr langer Zeit die Innenseite des Glases mit mikroscopischen Krystallen bekleidet, die sich unter einem Vergrösserungsglase als quadratische Prismen mit abgestumpften Kanten ausweisen und also im Uebergange zum Quadratoctaëder. An grösseren Krystallen ist häufig eine Kante stärker abgestumpft als die übrigen. Ist die Lösung sehr verdünnt und wird das antimonsaure Kali im Ueberschuss angewandt, so kann man Krystalle von $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie Länge erhalten, die dann vierseitige Tafeln oder stumpf zugespitzte Prismen oder lang ausgezogene Octaëder, auf verschiedene Weise zusammengewachsen, bilden. Aus einer concentrir-

*) Archiv d. Pharm. XXXV, 19.

teren Lösung schlägt sich das Salz in Flocken nieder, welche nachher krystallisiren. Eine Flüssigkeit, welche $^1/_{1400}$ kohlensaures Natron enthält, gibt nach dem Umrühren mit antimonsaurem Kali in der Ruhe eine deutlich krystallinische Abscheidung. Wenn viel kohlensaures Kali zugleich beigemengt ist, so ist die Reaction nicht so empfindlich, aber man kann doch nach 12 Stunden den Natrongehalt in einer Flüssigkeit entdecken, die nur $^1/_{1000}$ davon enthielt.

Antimonsaures Lithion.

Nach meinen Versuchen fällt antimonsaures Kali auch die Lithionsalze. Der Niederschlag ist flockig, wird aber allmälig krystallinisch. Er ist viel weniger schwer löslich, als das Natronsalz, so dass aus einer sehr verdünnten Auflösung kein Niederschlag erhalten wird.

Antimonsaure Baryterde.

Antimonsaure Baryterde schlägt sich nach Wackenroder's *) Versuchen flockig nieder, und wird dann in der Ruhe krystallinisch. Sie ist löslich in einem Ueberschuss von Chlorbarium, so dass sich der Niederschlag, wenn man antimonsaures Kali in eine Lösung von Chlorbarium tropft, anfänglich wieder auflöst. Ein grösserer Zusatz von Chlorbarium löst das Gefällte wieder auf, und die Lösung scheidet, wenn man sie der Luft aussetzt, auf der Oberfläche weisse Körner ab, die dem Fischrogen ähnlich sind.

Antimonsaure Strontianerde.

Antimonsaure Strontianerde schlägt sich wie das Barytsalz nieder, aber sie zeigt Merkmahle von nadelförmigen Krystallen und Körnern in der flockigen Masse. Sie löst sich leicht in Chlor-

*) Archiv d. Pharm. XXXV, 276.

strontium auf. Das Kalisalz trübt eine Lösung von schwefelsaurer Strontianerde.

Das Kalkerdesalz fällt ebenfalls in Flocken nieder, die nicht krystallinisch werden und welche sich in Chlorcalcium auflösen. Eine Gyps-Auflösung gibt einen reichlichen Niederschlag.

Antimonsaure Kalkerde.

Schwefelsaure Talkerde wird durch antimonsaures Kali in weissen Flocken gefällt, die sich in einem Ueberschusse des Talkerdesalzes wieder auflösen. Die Flocken nehmen nach einer Weile das Ansehen eines krystallinischen Pulvers an und sind dann dem Natronsalze sehr ähnlich, aber unter einem Microscope zeigen sie eine andere Krystallform, nämlich kurze, schiefe rhombische Prismen, an denen die schiefe Grundfläche stets eine dunkle Linie nach der längeren Diagonale hat, wie wenn der Krystall mitten in zwei getheilt wäre. Dies deutet eine Hemitropie an, wiewohl keine einspringende Winkel bemerkt werden

Antimonsaure Talkerde.

Antimonsaure Thonerde bildet einen flockigen Niederschlag, der nicht krystallinisch wird, und welcher in überschüssiger Alaunlösung auflöslich ist.

Antimonsaure Thonerde.

Hieraus folgt also offenbar, dass das antimonsaure Kali nicht anwendbar als Reagens auf Natron ist, wenn nicht vorher Lithion, Ammoniak und Erden von dem Salze, welches darauf geprüft werden soll, abgeschieden worden sind.

Balmain *) hat folgende verbesserte Bereitungsmethode der Borstickstoffverbindungen angegeben. Man vermischt 2 Atomgewichte von einem Schwefelmetall, 2 Atomgewichte wasserfreier Borsäure, 3 Atomgewichte Schwefel und 3 Atom-

Borstickstoffverbindungen.

*) Phil. Mag. XXIII, 72.

gewichte Quecksilbercyanid sehr innig und erhitzt das Gemenge dann in einem bedeckten Tiegel bis zum strengen Glühen. Das Product, welches nicht rein ist, wird rein, wenn man es mit verdünnter Salzsäure kocht, dann sehr gut mit siedendem Wasser auswäscht und trocknet. Auf diese Weise hat er die Borstickstoffverbindungen mit Kalium, Natrium, Zink, Blei und Silber hervorgebracht. Sie sind einander vollkommen ähnlich und das, was im letzten Jahresberichte, S. 98, über das Borstickstoffkalium angeführt wurde, kann als für sie alle gesagt, angesehen werden.

Nach Wöhler *) erhält man eine solche Verbindung ganz leicht, wenn Kaliumeisencyanür und calcinirtes zweifach borsaures Natron, oder Natriumeisencyanür und Borax gemengt und geglüht werden. Das Product wird zuerst mit Wasser, darauf mit Salzsäure, dann mit Kali und zuletzt wieder mit Salzsäure ausgekocht. Dadurch erhält man eine graue, etwas kohlhaltige Masse, die durch Schmelzen mit Salpeter im gelinder Hitze von Kohle befreit, dann ausgewaschen und rein erhalten werden kann. Wird diese Masse mit Kupferoxyd geglüht, so entwickelt sich der Stickstoff in Gestalt von Stickstoffoxydgas.

Kaliumsalze. Jodkalium.

Freundt **) hat folgende Bereitungsmethode des Jodkaliums angegeben: Man sättigt Kalihydrat mit Jod, bis die Flüssigkeit anfängt sich schwach zu färben, verdunstet bis zur Trockne, reibt das Salz zu einem feinen Pulver, mengt dies mit $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ feinen Kohlenpulvers und er-

*) Privatim mitgetheilt.

**) Pharmac. Centralblatt. 1843. p. 845.

hitzt das Gemenge in einem bedeckten Tiegel langsam, bis die Jodsäure durch das Kohlenpulver reducirt worden ist, was sehr leicht geschieht. Den Rückstand löst man in Wasser, filtrirt vom überschüssigen Kohlenpulver und verdunstet bis zur Trockne.

Schwefelsaures Kali.

Mitscherlich *) hat Krystalle von reinem schwefelsaurem Kali beschrieben und gezeichnet, welche die Form von einem Rhomboëder angenommen hatten und welche sich auch gegen polarisirtes Licht als rhomboëdrische Krystalle verhalten. Das Salz war in der Mac Intosh'schen Kelp-Fabrik in Glasgow erhalten worden.

Doppelsalze davon.

Reinsch **) hat zwei Doppelsalze von schwefelsaurem Kali beschrieben, von denen das eine, welches aus $K\ddot{\ddot{N}} + K\dddot{S}^2$ bestehen soll, schon vorher von Jacquelin (Jahresb. 1841, S. 120) beschrieben worden ist, mit einer viel richtigeren Ansicht von seiner Constitution, nämlich $= 2K\dddot{S} + \dot{H}\ddot{\ddot{N}}$, indem zweifach-schwefelsaures Kali und neutrales salpetersaures Kali schwerlich als mit einander verbunden angenommen werden können.

Das andere besteht aus 1 Atom schwefelsaurem und 1 Atom zweifach-chromsaurem Kali $K\dddot{S} + K\dddot{Cr}^2$, und wird erhalten, wenn man eine wenig verdünnte Schwefelsäure mit einer gesättigten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali in einigen Ueberschuss vermischt. Dabei bildet sich ein Niederschlag, der ein Gemenge von Chromsäure und diesem Salz ist. Man lässt ihn auf

*) Poggend. Ann. LVIII, p. 468.

**) Journ. f. pract. Ch. XXVIII, 371.

einem Ziegelstein abtropfen, und löst man ihn dann in sehr wenig Wasser auf, so wird die Säure aufgenommen mit Zurücklassung eines gelben Salzes, welches, wenn man es in der möglichst kleinen Menge warmen Wassers bis zur Sättigung auflöst, beim Erkalten in sternförmig gruppirten, platten, vierseitigen Nadeln wieder anschiesst, welche eine rhombische Basis zu haben scheinen. Es besitzt eine blassere Farbe, als zweifach-chromsaures Kali, und schmeckt wie dieses. Beim Erhitzen gibt es wenig Wasserdämpfe, wird dunkelroth, und schmilzt zu einem dunkelbraunen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer metallisch glänzenden Masse erstarrt, die in der Luft leberbraun wird und welche sich leicht in Wasser auflöst. Das Salz krystallisirt daraus wieder unverändert.

Reinsch führt an, dass sich das zweifach-chromsaure Kali mit Salpetersäure zu einer schwarzen syrupartigen Masse zu vereinigen scheine, die nicht krystallisire, und welche nach stärkerer Erhitzung während des Erkaltens erstarre, aber unter Entwickelung von salpetriger Säure, und welche dann aus zweifach-chromsaurem Kali und ein wenig Salpeter bestehe.

Eisenfreier Alaun.

Juch *) gibt als sichere Methode, Alaun frei von Eisen zu erhalten, an, dass man das Eisenoxyd aus der Auflösung des Alauns durch ein wenig Kalihepar ausfällt, filtrirt und das Salz wieder krystallisirt.

Dithionigsaures Kali.

Döpping **) hat eine eigenthümliche Berei-

*) Journ. f. pr. Chem. XXX, 479.

**) Ann. d. Ch. und Pharm. XLVI, 172.

tungsweise des dithionigsauren Kali's entdeckt, welche aber dieses Salz in einer anderen isomerischen Modification zu liefern scheint, wie die bis jetzt bekannte.

Man vermischt eine sehr verdünnte, siedende Lösung von neutralem chromsauren Kali mit kleinen Portionen nach einander von einer auf nassem Wege bereiteten Kalihepar, welche gleichzeitig dithionigsaures Kali und Schwefelkalium im Maximum enthält. Dadurch wird der Schwefel auf Kosten der Chromsäure in dithionige Säure verwandelt und grünes Chromoxyd niedergeschlagen. Dieses Oxyd fällt gelatinös nieder und würde die Flüssigkeit zu einem Magma verdicken, wenn sie nicht vorher hinreichend verdünnt worden wäre. Zuletzt setzt man einen kleinen Ueberschuss von der Hepar hinzu, indem sich das Salz sonst während der Verdunstung auf Kosten der Luft höher oxydiren würde, und ein Ueberschuss von der Hepar sich gerade durch diese Oxydation in dithionigsaures Salz verwandelt. Die filtrirte Flüssigkeit wird eingekocht, worauf sie zuerst ein wenig schwefelsaures Kali absetzt, nach dessen Abscheidung man sie weiter concentrirt, wo sie dann während des Erkaltens grosse gelbe Octaëder mit rhombischer Basis gibt und nach der Abscheidung dieser und weiterer Concentrirung kleinere, gelbe, sechsseitige Prismen mit zweiseitiger Zuspitzung. Verdunstet man die Lösung auf ein Mal zu weit, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer Masse von gelben, glänzenden Nadeln. Beide Krystalle zerfliessen in der Luft, aber die Octaëder am schnellsten. Beide enthalten Krystallwasser und werden nach dessen Austreiben

weiss. Die octaëdrischen Krystalle enthalten 1 Atom oder 8,62 Proc. Wasser, und die prismatischen auf 2 Atome Salz 3 Atome oder 14,4 Proc. Wasser. Beide Salze wurden mit Genauigkeit analysirt, wodurch es sich ergab, dass sie die Zusammensetzung des dithionigsauren Kali's $= \dot{K}\ddot{\bar{S}}$ haben.

Ueberchlorsaures und chlorsaures Kali.

Marignac *) hat die Bildung des überchlorsauren Kali's durch Erhitzen des chlorsauren Kali's untersucht. Die angenommene Meinung, dass das letztere Salz durch die Hitze in überchlorsaures und in chlorigsaures Kali getheilt werde, von denen sich das letztere wiederum unter Entwickelung von Sauerstoffgas in Sauerstoffgas und Chlorkalium zersetze, wird nicht durch seine Versuche bestätigt, indem man, wenn der Versuch mit gehöriger Aufmerksamkeit, d. h. mit der Vorsicht geschieht, dass die Hitze nicht zu rasch vermehrt und zu lange fortgesetzt wird, mehr überchlorsaures Kali erhalten kann, als von dieser Theorie vorausgesetzt wird. 100 Theile chlorsaures Kali würden sich nach der angenommenen Theorie in 56 Th. überchlorsaures und in 44 Th. chlorigsaures Kali theilen, welches letztere dann zersetzt wird. Aber er erhielt von dem ersteren 65 bis 66 Procent. Um die Bildung des überchlorsauren Kali's zu erforschen, analysirte er das chlorsaure Kali in mehreren Stadien der vorgeschrittenen Zersetzung. Das Salz enthielt niemals eine Spur von chlorigsaurem Kali, sondern nur Chlorkalium, überchlorsaures Kali und noch unverändertes chlorsaures Kali. Die Versuche

---

*) Bibl. universelle de Genève, Juni 1843.

scheinen auszuweisen, dass das Salz direct in Chlorkalium und in überchlorsaures Kali zersetzt wird, und dass die Entwickelung von Sauerstoffgas entweder von der Zersetzung des letzteren herrührt oder wahrscheinlicher von der gleichzeitig stattfindenden Zersetzung des chlorsauren Kali's in Sauerstoffgas und in Chlorkalium, indem es ein so gewöhnlicher Umstand ist, dass Körper gleichzeitig auf zweierlei Weise metamorphosirt werden. Das beste Resultat wird erhalten, wenn man das Salz langsam erhitzt und den Versuch unterbricht, wenn es ungefähr 4½ Proc. Sauerstoff verloren hat. Der Rückstand enthält dann 64 bis 65 Proc. überchlorsaures Kali und 12 bis 13 Procent unzersetztes chlorsaures Kali. Wird die Zersetzung darüber hinaus fortgesetzt, z. B. bis 8 oder 9 Proc. Sauerstoffgas oder 6½ Liter Gas von 100 Grammen Salz weggegangen sind, so ist alles das chlorsaure zersetzt, ohne dass sich der Gehalt an überchlorsaurem Kali über 65 oder höchstens 66 Procent erhöht hätte. In dem letzteren Falle hat man jedoch den Vortheil, dass das überchlorsaure Kali leichter gereinigt werden kann, als wenn sich chlorsaures Kali eingemengt befindet. Nach beendigter Reinigung kann man dann darauf rechnen, von dem Salze 60 Procent reines überchlorsaures Kali erhalten zu haben.

Das überchlorsaure Kali wird durch fortgesetztes Erhitzen direct in Chlorkalium und in Sauerstoffgas zersetzt, ohne dass irgend ein Zwischengrad dabei entsteht.

Bromsaures und jodsaures Kali.

Durch ähnliche Versuche hat Marignac dargelegt, dass bromsaures und jodsaures Kali direct in Sauerstoffgas und in Bromür oder Jodür

zersetzt werden, ohne dass eine Spur von überbromsaurem oder überjodsaurem Salz gebildet wird.

Arsenigsaures Kali.

Riegel *) sättigte Kalihydrat mit arseniger Säure und verdunstete bis zur Syrupdicke, stellte die Lösung in einer verschlossenen Flasche an einen + 30° bis 35° warmen Ort und fand das Salz nach längerer Zeit angeschossen, theils in durchsichtigen Quadratoctaëdern und theils in rhombischen Prismen. Das Salz erhält sich unverändert in wasserfreier Luft, aber es zerfliesst in offener Luft.

Auch aus einer gesättigten Lösung von arseniksaurem Kali wurden auf ähnliche Weise Krystalle erhalten, die aber sehr klein waren, so dass ihre Form nicht bestimmt werden konnte.

Kohlensaures Kali.

Wittstein **) gibt an, dass er eine Spur von Chrom in kohlensaurem Kali erhalten habe. Er digerirte die Lösung vom kohlensauren Kali mit ein wenig kohlensaurem Silberoxyd, welches dadurch grau wurde. Die filtrirte Lösung wurde verdunstet, wobei sich schwarze, silberhaltige Schuppen abschieden, was fortdauerte bis das Salz trocken war, und sich mehrere Male wiederholte, wenn dieses Salz wieder aufgelöst und die Lösung von Neuem verdunstet wurde, ohne dass das Salz silberfrei wurde. Aus dem kohlensauren Silberoxyde und aus den schwarzen Niederschlägen bekam er durch Behandlung mit Salpeter und kohlensaurem Kali chromsaures Kali, zwar nicht viel aber doch völlig erkennbar.

Er bemerkte, dass sowohl kohlensaures Sil-

*) Jahrb. für pract. Pharmc. VI, 166.

**) Buchn. Rep. Z. R. XXXI, 145.

beroxyd als auch kohlensaures Quecksilberoxyd in geringer Quantität von kohlensaurem Kali aufgelöst werden.

Natronsalze.

Bereitung des schwefelsauren Natrons.

Longmaid *) bereitet schwefelsaures Natron im Grossen als Nebenproduct bei dem Rösten der Schwefelmetalle. Das Metall wird als grobes Pulver mit Kochsalz und mit einer bestimmten Menge Schwefel gemengt und das Gemenge in einem Ofen geröstet. Nach beendigtem Rösten wird die Masse herausgenommen, das Salz durch siedendes Wasser aus dem Metalloxyd ausgezogen, die Lösung abgegossen, und, wenn sie ein wenig von den Doppelsalzen des Kupfers und Eisens mit schwefelsaurem Natron enthält, mit einem Brei von Kalkhydrat in kleinen Portionen vermischt, um die Metalloxyde niederzuschlagen, worauf man sie filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Wenn dann kein schwefelsaures Natron mehr daraus anschiesst, so wird die Kochsalzlösung zum neuen Gebrauch eingetrocknet. Auf diese Röstungsmethode hat er ein Patent genommen.

Schwefelsaures Natron-Lithion.

Mitscherlich **) gibt an, dass schwefelsaures Natron und schwefelsaures Lithion aus einer Lösung, die das letztere im Ueberschuss enthält, als ein Doppelsalz anschiessen, dessen Form ein spitzes Rhomboëder ist.

Schwefelsaures Natron-Ammoniumoxyd.

Er fand ferner ***), dass schwefelsaures Natron auch mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd ein ähnliches Doppelsalz gibt, und er hat dasselbe beschrieben und abgebildet. Es besteht aus $\dot{N}\dot{H}^4\dddot{S} + \dot{N}a\dddot{S} + 4\dot{H}$.

*) Chem. Gazette, 1843. Nr. 19. p. 528.
**) Poggend. Ann. LVIII, 470.
***) Poggend. Ann. LVIII, 469.

Ammoniak-salze. Schwefelsaures Ammoniak.

Jacquelain *) hat eine Untersuchung des schwefelsauren Ammoniaks vorgenommen. Bekanntlich ist diese Verbindung sowohl in neutralem als auch in saurem Zustand entdeckt und die neutrale von H. Rose (Jahresb. 1836, S. 163, und 1841, S. 138) analysirt und genauer studirt worden. Jacquelain beginnt die Darstellung seiner Versuche damit, dass er alles was Rose mit dieser Verbindung gemacht hat, für unrichtig erklärt und jene glatte Ausdrucksweise der Misbilligung nachahmend, worin ein anderer französischer Chemiker so ausgezeichnet ist, mischt er in die Verdammung einen falschen Ausdruck von Artigkeit; z. B. nachdem er einige Angaben von Rose mit dessen Worten citirt hat, fügt er hinzu: „Ces reflexions judicieuses par M. Rose ne sont rien moins que la condamnation de son procédé." Bei allen diesen hat Jacquelain nicht begriffen, dass er eine andere Verbindung studirte, als Rose.

Jacquelain bereitete schwefelsaures Ammoniak aus wasserfreier Schwefelsäure und Ammoniakgas, und erhitzte die erhaltene, aus saurem und neutralem Salz gemengte Verbindung bis zum Schmelzen in Ammoniakgas, wodurch er das saure schwefelsaure Ammoniak erhielt, welches Rose nicht untersucht hat. Jacquelain will beweisen, dass es die einzige Verbindung ist, welche existirt, und dass die neutrale, welche Rose auch auf andere Weise hervorbrachte, keine andere sei, als die von ihm untersuchte, die aber in ihren Poren Ammoniakgas condensirt habe,

*) Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 293.

gleichwie dies Kohle und Platinschwamm thun. Er glaubt durch das Schmelzen die Porosität und dadurch die Absorption von Ammoniakgas verhindert zu haben, und hat also vergessen, dass nicht allein Ammoniak-Verbindungen, sondern selbst auch Ammoniumoxyd-Verbindungen in einer gewissen höheren Temperatur Ammoniak verlieren und sauer werden.

Jacquelain nennt den Körper, welchen er durch Schmelzen von schwefelsaurem Ammoniak in trocknem Ammoniakgas bekam, *Sulfamid*, ein Name der unzulässig ist, weil dieser Körper, wie er auch zusammengesetzt betrachtet werden mag, kein Amid, NH^2, enthält.

Er besteht nach seiner Analyse aus 3 Aequivalenten Ammoniak und 4 Atomen wasserfreier Schwefelsäure $= 3NH^3\ddot{S} + \ddot{S}$. Vergleicht man ihn mit saurem schwefelsauren Ammoniumoxyd, so entspricht er genau der Zusammensetzung des einzigen sauren Salzes, welches nach Mitscherlich's Versuchen erhalten werden kann, und welches $3\dot{N}H^4\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$ ist, so dass es einem Jeden klar wird, dass Rose das neutrale und Jacquelain das saure schwefelsaure Ammoniak untersuchte.

Das letztere nach der angegebenen Methode bereitete Salz besitzt folgende Eigenschaften: Es ist weiss, fest, durch und durch krystallinisch, und verändert sich nicht in der Luft. Beim gelinden Erhitzen gibt es ein Sublimat von schwefelsaurem Ammoniumoxyd, während saures schwefelsaures Ammoniumoxyd zurückbleibt. Die Schwefelsäure hat Sauerstoff gegeben und ein Theil des

Ammoniaks seinen Wasserstoff zur Bildung von Ammoniumoxyd. Das saure schwefelsaure Ammoniak löst sich leicht in Wasser mit Erniedrigung der Temperatur, und es kann aus der Lösung krystallisirt erhalten oder durch Alkohol niedergeschlagen werden. Die Lösung in Wasser röthet Lackmus, aber sie wird nicht durch eine Lösung von Chlorbarium gefällt, wenn diese mit ein wenig Salzsäure vermischt ist, selbst wenn man das Gemische mehrere Wochen lang stehen lässt; kocht man sie aber zusammen, so entsteht schwefelsaure Baryterde. Versetzt man die saure Lösung mit Ammoniak bis zur Neutralität, so bildet sich das neutrale Salz, ohne dass Ammoniumoxydsalz entsteht, denn wenn man dann Barytwasser oder Chlorbarium hinzusetzt, so bildet sich zwar ein Niederschlag, der aber nicht gewöhnliche schwefelsaure Baryterde ist, sondern eine ganz andere Natur hat, wie sogleich angeführt werden soll, indem er sich völlig in Salzsäure auflöst, welche Lösung sich aber bald nachher trübt.

Schwefelsaurer Ammoniak mit schwefelsaurem Baryt und mit schwefelsaurem Bleioxyd.

Jacquelain fand nämlich, dass das mit Ammoniak gesättigte schwefelsaure Ammoniak in einer etwas concentrirten Auflösung mit einer Lösung von Chlorbarium vermischt einen reichlichen Niederschlag gibt, der nach einigen Augenblicken die Gestalt von kleinen, seideglänzenden Krystallnadeln annimmt. Diese Verbindung wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus 2 Atomen schwefelsaurem Baryt und 1 Atom schwefelsaurem Ammoniak $= \dot{N}H^5\dddot{S} + 2\dot{B}a\dddot{S}$. Sie löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, aber die Lösung fängt in Folge einer Einwirkung der Salz-

säure bald an sich umzusetzen, wodurch sich Chlorammonium bildet und schwefelsaure Baryterde niederschlägt.

Wird die Lösung von saurem schwefelsaurem Ammoniak mit basischem essigsauren Bleioxyd vermischt, so bildet sich ein weisser, flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der nicht analysirt, sondern nach dem Auswaschen in Wasser mit Wasserstoffsulfid behandelt wurde, wodurch er Schwefelblei und eine saure Lösung lieferte, welche beim Sättigen mit Baryt keinen schwefelsauren Baryt gab, sondern ein lösliches Salz, welches in langen rectangulären Tafeln anschoss, die von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte ausgingen. Dieses Salz ist nicht dasselbe wie das vorhergehende, aber es gibt Ammoniak, wenn man es mit Kalihydrat erhitzt, und schwefelsauren Baryt, wenn es mit Salzsäure erhitzt wird.

Es ist zu bedauern, dass Jacquelain dieses höchst merkwürdige Verhalten gar zu summarisch behandelt hat. Es ist klar, dass sich bei der Zersetzung des Bleisalzes ein viel saureres schwefelsaures Ammoniak gebildet hat, wie das von ihm untersuchte war, und in welchem das Ammoniak doch nicht in Ammoniumoxyd übergegangen war.

Chlorsaures Ammoniumoxyd.

Es ist bekannt, dass chlorsaures Ammoniumoxyd, wenn man es sich selbst überlässt, früher oder später explodirt. Wonfor*) hat vor der Gefahr mit demselben gewarnt. Er hatte dieses Salz auf die Weise bereitet, dass er eine im Sieden gesättigte Lösung von zweifach weinsaurem Am-

*) Phil. Mag. XXIII, 75.

moniak mit einer siedenden Lösung von chlorsaurem Kali so lange vermischte, als sich noch Cremor tartari niederschlug, worauf er die Flüssigkeit rasch abkühlte, von dem abgesetzten Kalisalze abfiltrirte und bei + 38⁰ verdunstete, während von Zeit zu Zeit der sich dabei noch abscheidende Cremor tartari entfernt wurde, bis sie eine hinreichende Concentration erhalten hatte. Das Salz schoss in Nadeln oder Blättern an, ganz ähnlich denen des Kalisalzes, und es war in Wasser und in Alkohol leicht auflöslich. Die trocknen Krystalle wurden in eine Flasche gelegt, worin sie nach einigen Tagen eine gelbe Farbe annahmen und dann einen Geruch ausstiessen, der Nase und Augen heftig reizte, und welcher dem von niedrigeren Oxydationsgraden des Chlors nicht ähnlich war. Nach ein oder zwei Tagen explodirte das Salz mit heftigem Knall. Es hatte ungefähr 4 Unzen betragen. Er brachte dann eine neue Portion von dem Salze, ungefähr 1 Unze, in eine andere Flasche, die mit einem Gasentwickelungsrohr versehen war, mit dem das Gas durch salpetersaures Silberoxyd geführt und in Wasser aufgesammelt wurde. 12 Stunden nachher, wo die Entwickelung von Gas begonnen hatte, explodirte die Flasche mit der grössten Gewalt. Es hatte sich Chlorsilber niedergeschlagen und das aufgesammelte Gas war Stickgas. Eine Quantität von 5 Gran des Salzes konnte durch gelindes Erhitzen zersetzt werden, wiewohl es auch dabei mit einer gewissen Gewalt geschah, und dabei wurden Chlorgas, Stickgas, salpetrigsaures Gas und Wasser erhalten. Er schliesst daraus, dass bei der freiwilligen Zersetzung Chlorstick-

stoff gebildet werde, der die Ursache der Explosion sei.

Bariumsalze. Jodbarium.

Labouré *) gibt als beste Bereitungsmethode des Jodbariums an, dass man eine Lösung von Eisen- oder von Zinkjodür mit Schwefelbarium niederschlägt, welches letztere aus Schwerspath durch Glühen mit Kohlenpulver dargestellt worden ist, die Flüssigkeit filtrirt und verdunstet.

Phosphorsaure Baryterde.

Chodnew **) hat die phosphorsaure Baryterde untersucht, und er behauptet, dass man einen gleich zusammengesetzten Niederschlag bekomme, wenn man phosphorsaures Natron in Chlorbarium oder in umgekehrter Ordnung wenn man Chlorbarium in phosphorsaures Natron tropft. In beiden Fällen ist der Niederschlag krystallinisch und er besteht aus $\dot{B}a^2\ddot{\ddot{P}} + \dot{H}$. Hier kann es hauptsächlich darauf ankommen, wie lange man die Fällung fortsetzt, denn wenn in dem letzteren Falle das Chlorbarium in Ueberschuss hinzukommt, so müsste das Resultat auch dasselbe werden, wie in dem erstern. Ausserdem fand er, dass Chlorbarium durch phosphorsaures Natron vollkommen amorph gefällt wird; aber auch dieser Niederschlag enthält 1 Atom Wasser.

Arseniksaurer Baryt und Strontian mit Ammoniak.

Baumann ***) hat gefunden, dass wenn man Lösungen von arseniksaurer Baryt- oder Strontianerde in Salpetersäure mit Ammoniak im Ueberschuss vermischt und die Flüssigkeit stehen lässt, sich der zuerst abgeschiedene voluminöse Niederschlag allmälig in ein aus feinen Krystallnadeln

*) Journ. de Pharm. et de Ch. IV, 331.

**) Journ. f. prakt. Chem. XXIX, 201.

***) Archiv der Pharmac. XXXVI, 299.

bestehendes Krystallpulver verwandelt, welches unter einem Mikroskope rhombische Prismen und Tafeln ausweist, von denen bei dem Strontiansalze oft mehrere zusammengewachsen sind. In diesen beiden Salzen ist das neutrale Salz mit 1 Atom Ammoniak und mit 2 Atomen Wasser verbunden.

Kalkerdesalze. Trithionsaure Kalkerde. Baumann *) hat trithionsaure Kalkerde durch Digestion des dithionsauren Kalksalzes mit Schwefel dargestellt. Dasselbe nimmt nicht eben so rasch den Schwefel auf, als das Kalisalz, S. 53. Aber nach zweitägiger gelinder Digestion war das Salz fertig gebildet, ohne dass die Flüssigkeit vorher gelb geworden war. Es hatte sich ein wenig schwefelsaure Kalkerde abgesetzt. Durch Verdunsten der Flüssigkeit in gelinder Wärme wurde das Salz in Gestalt einer weissen, krystallinischen Masse erhalten, die in der Luft feucht wurde. Das Salz wies bei der Analyse die richtige Zusammensetzung aus.

Unterchlorigsaure Kalkerde. Mitscherlich **) hat gezeigt, dass eine Lösung von unterchlorigsaurer Kalkerde, wenn man sie bei gewöhnlicher Lufttemperatur mit Mangansuperoxyd, Quecksilberoxyd, Eisenoxyd oder Kupferoxyd vermischt, fortwährend Sauerstoffgas entwickelt, bis dass nur noch Chlorcalcium übrig ist, während dagegen die Lösung ohne einen solchen Zusatz unverändert bleibt. Bei niedriger Temperatur, z. B. bei + 4° geschieht diese Zersetzung mit Mangansuperoxyd langsam, mit Kupferoxyd schwach, und mit Quecksilber und geglühetem Eisenoxyd gar nicht.

---

*) Das. XXXIII, 289.

**) Poggend. Ann. LVIII, 471.

Doppelsalz von Arseniksäure mit Kalkerde und mit Ammoniumoxyd.

Baumann *) hat ein Doppelsalz von Arseniksäure, Kalkerde und Ammoniumoxyd hervorgebracht. Es wird erhalten, wenn man eine Auflösung von arseniksaurer Kalkerde in Salpetersäure durch kaustisches Ammoniak niederschlägt, indem man dies im geringen Ueberschuss hinzusetzt. Der flockige Niederschlag verwandelt sich bald in schöne Nadeln, die dem rhombischen System angehören. Das Salz enthält 10,5 Proc. Krystallwasser und verwittert etwas in der Luft. Es besteht nach **Baumann's** Analyse aus ($\dot{A}m = N\dot{H}^4$) $\dot{A}m^2 \ddot{\ddot{A}}s + \dot{C}a^2 \ddot{\ddot{A}}s + 2\dot{H}$.

Talkerdesalze.

Kayser **) hat unter **Rammelsberg's** Leitung die Doppelsalze von oxalsaurer Talkerde mit Kali und mit Ammoniumoxyd untersucht.

Doppelsalze von oxalsaurer Talkerde mit Kali und mit Ammoniumoxyd.

Das *Kalidoppelsalz* wird erhalten, wenn man eine Lösung von neutralem oxalsaurem Kali im Sieden mit kleinen Portionen oxalsaurer Talkerde nach einander vermischt, so lange sich diese noch darin auflöst. Dann setzt man noch ein wenig oxalsaures Kali mehr hinzu und filtrirt die Flüssigkeit nach dem Aufkochen siedend heiss. Beim Erkalten schiessen daraus milchweisse, warzenförmige Krystalle an, die aus $\dot{K}\ddot{C} + \dot{M}g\ddot{C} + 6\dot{H}$ bestehen. Ihr Wassergehalt beträgt 27,85 Proc. und wird sehr bald durch Verwittern in der Luft vermindert. Das Salz löst sich wenig in kaltem Wasser auf und wird durch Kochen partiell zersetzt, indem sich oxalsaure Talkerde niederschlägt.

Das *Ammoniumoxyd-Doppelsalz* wird auf ähnliche Weise erhalten, wie das vorhergehende, so

---

*) Archiv d. Pharm. XXXVI, 36.

**) Poggend. Ann. LX, 142.

wie auch, wenn man saures oxalsaures Ammoniumoxyd mit kohlensaurer Talkerde sättigt, aber hierbei bleibt der grösste Theil der oxalsauren Talkerde ungelöst. Dieses Salz krystallisirt ganz so wie das vorhergehende und verwittert wie dieses in der Luft, aber es besitzt eine sehr abweichende Zusammensetzung und besteht aus $\dot{Mg}\ddot{C} + 6\dot{N}H^4\ddot{C} + 10\dot{H}$. Der Wassergehalt beträgt 19,32 Proc. Es löst sich in kaltem und in warmem Wasser auf, aber die Lösung trübt sich allmälig von ein wenig abgeschiedener oxalsaurer Talkerde.

Thonerdesalze. Schwefligsaure Thonerde. Gougginsperg *) hat die schwefligsaure Thonerde untersucht. Das Thonerdehydrat löst sich in Wasser, wenn schweflige Säure hineingeleitet wird, und die Lösung lässt beim Verdunsten im luftleeren Raume über Schwefelsäure eine gummiähnliche Masse zurück. Wird die Lösung in Wasser bis zu + 74° erhitzt, so beginnt eine lebhafte Entwicklung von schwefliger Säure, während sich ein weisses Pulver niederschlägt. Wenn dann alle Entwicklung von schwefligsaurem Gas aufgehört hat, so enthält die Flüssigkeit keine Thonerde mehr. Das Niedergefallene ist ein basisches Salz und besteht nach seiner Analyse aus $\ddot{\overline{Al}}\ddot{S} + 4\dot{H}$. Der Wassergehalt beträgt 30,13 Proc. Bei + 100° gehen Wasser und schweflige Säure weg. Nach dem Glühen bleibt reine Thonerde zurück. Rührt man es mit Wasser an und lässt man es dann mit der Luft in Berührung stehen, so oxydirt es sich zu schwefelsaurem Salz.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV, 132.

Cer- und Lanthansalze.

Hermann *) gibt an, dass sich schwefelsaures Kali mit schwefelsaurem Ceroxydul in mehreren Verhältnissen vereinigen kann. Ausser dem gewöhnlichen, welches 1 Atom von jedem Salz enthält, soll man je nachdem das Oxydulsalz in ungleichen Portionen in der Lösung vorwaltet, Niederschläge erhalten, welche aus $3\dot{C}e\ddot{S} + 2\dot{K}\ddot{S}$ und aus $2\dot{C}e\ddot{S} + \dot{K}\ddot{S}$ bestehen. Sie sind weiss und pulverförmig.

Schwefelsaures Ceroxyd krystallisirt nach seinen Versuchen aus einer von Schwefelsäure sauren Lauge in regelmässigen, an den Enden gerade abgestumpften Prismen $= \ddot{\overline{C}}e\ddot{S}^3 + 9\dot{H}$, mit einem Wassergehalt = 25,53 Procent. Beim Erhitzen schwillt das Salz auf, gibt Wasser, Schwefelsäure und Sauerstoffgas, und lässt basisches schwefelsaures Ceroxydul (?) zurück.

Beim Auflösen in Wasser wird es zersetzt und lässt ein gelbes basisches Salz zurück, welches er aus $\ddot{\overline{C}}e^3\ddot{S}^4 + 9\dot{H}$ zusammengesetzt fand.

Das Doppelsalz mit schwefelsauren Kali soll nach seiner Analyse aus $\ddot{\overline{C}}e\ddot{S}^3 + 2\dot{K}\ddot{S}$ bestehen.

Er hat auch mehrere Lanthansalze untersucht, die jedoch alle zu sehr mit Didym gemengt waren, als dass sie hier angeführt zu werden verdienten.

Uransalze.

Rammelsberg **) hat eine Menge Uranoxydulsalze untersucht.

Uranbromür konnte nicht in wasserfreier Gestalt erhalten werden. Bereitet aus Oxydulhydrat

*) Journ. für pract. Ch. XXX, 188.

**) Poggend. Ann. LIX, 10.

und Bromwasserstoffsäure schiesst es im Exsiccator in unregelmässigen, dunkelgrünen Krystallen an, um welche die Mutterlauge zu einer grünen Salzmasse eintrocknet, welche rasch in der Luft zerfliesst. Die Krystalle sind = UBr + 4Ḣ. Der Wassergehalt beträgt 20,65 Proc.

Uranjodür, bereitet auf ähnliche Weise, geht rasch in basisches Jodid über, und gibt dann schwarze Krystalle, die sich mit brauner Farbe in Wasser auflösen.

Urankieselfluorür schlägt sich aus der Lösung des Chlorürs nieder, wenn man sie mit Kieselfluorwasserstoffsäure vermischt. Der Niederschlag ist blaugrün, gelatinös, wenig löslich in der freien Säure. Er wird nach dem Trocknen nicht durch Kochen mit kaustischem Kali zersetzt. Er enthält chemisch gebundenes Wasser.

Urancyanür lässt sich nicht durch Vermischen von Cyankalium mit einer Uranchlorürlösung darstellen. Das Oxydul fällt nieder und Cyanwasserstoffsäure wird frei.

Uraneisencyanür schlägt sich, durch doppelte Zersetzung gebildet, mit rothbrauner Farbe nieder. Salpetersäure oder Salzsäure wirken nicht darauf, aber Königswasser löst es mit grüner Farbe auf. Kali scheidet beim Kochen daraus Oxydul ab und bildet wieder Kaliumeisencyanür. Wird das Chlorür durch Cyaneisenkalium im Ueberschuss gefällt, so bildet sich Kaliumeisencyanid, und es entsteht ein Niederschlag, der die Metalle zu gleichen Atomgewichten und unwesentlich wenig Kalium enthält.

Schwefelsaures Uranoxydul-Kali, gebildet durch Vermischung der Lösungen von beiden Salzen und Verdunsten, wird in Gestalt einer grü-

nen Krystallkruste erhalten $= 2\dot{K}\dddot{S} + \dot{U}\dddot{S} + \dot{H}$. Das Wasser beträgt 2,88 Procent. Das Salz ist schwerlöslich in Wasser und giebt schon vor dem Glühen Schwefelsäure und schweflige Säure.

Schwefelsaures Uranoxydul-Ammoniumoxyd wird auf ähnliche Weise erhalten. Es bildet grüne Krystalle, welche 1 Atom von jedem Salz enthalten, aber kein Wasser. Das Salz ist leichter löslich, als das vorhergehende, aber die Lösung setzt beim Erhitzen basisches Oxydulsalz ab.

Schwefligsaures Uranoxydul schlägt sich basisch mit graugrüner Farbe nieder, wenn man die Lösung des Chlorürs mit neutralem schwefligsaurem Kali vermischt. Der Niederschlag ist $\dot{U}^2\ddot{S} + 2\dot{H}$. Das Wasser beträgt 9,68 Proc. Bei der Fällung wird schweflige Säure frei in der Flüssigkeit, die eine Portion von dem Salz aufgelöst enthält; aber im Exsiccator geht sie weg, während basisches Salz niederfällt. Es wird durch sehr gelinde Hitze in basisches Salz und in schweflige Säure zersetzt.

Dithionigsaures Uranoxydul scheint nicht zu existiren. Das Natronsalz fällt das Chlorür mit Entwickelung von schwefliger Säure, während ein Gemenge von dem vorhergehenden Salz mit Schwefel abgeschieden wird. Die filtrirte Flüssigkeit ist graugrün und scheidet unaufhörlich noch mehr von dem Gemenge ab, wenn man sie ruhig hinstellt.

Salpetersaures Uranoxydul scheint auch nicht existiren zu können.

Phosphorsaures Uranoxydul. Sowohl ^{b}phosphorsaures als auch ^{a}phosphorsaures Natron ge-

ben einen vollkommen gleichen, gelatinösen, grünen Niederschlag, welcher $\dot{U}^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 3\dot{\bar{H}}$ ist und 11, 52 Proc. Wasser enthält. Er ist unlöslich in verdünnten Säuren. Concentrirte Salzsäure löst sehr wenig davon auf, was durch Wasser wieder niedergeschlagen wird. Er verändert sich nicht durch Ammoniak, aber Kali zieht daraus die Säure aus und lässt Oxydul zurück.

Ueberchlorsaures Uranoxydul wird durch Auflösen des Hydrats in der Säure bis zur Sättigung erhalten. Die Lösung ist grün, gibt im Exsiccator verdunstet einen Syrup, der nicht eingetrocknet werden kann. Versucht man es in der Wärme zu bereiten, so oxydirt sich das Oxydul höher auf Kosten der Säure.

Chlorsaures Uranoxydul wird auf ähnliche Weise erhalten, aber es hat wenig Bestand, indem das Oxydul sehr bald auf Kosten der Säure in Oxyd übergeht.

Bromsaures Uranoxydul scheint nicht existiren zu können, indem sich sogleich Brom entwickelt und basisches Bromid oder Uran-Biacibromid gebildet wird.

Ueberjodsaures und jodsaures Uranoxydul, gebildet durch doppelte Zersetzung, schlagen sich mit graugrüner Farbe nieder, aber sie fangen bald nachher an sich höher zu oxydiren, wobei die Farbe in gelbweiss übergeht.

Kohlensaures Uranoxydul wird in Fällungsaugenblicke in sich entwickelndes Kohlensäuregas und in sich niederschlagendes Oxydul oder basisches Salz zersetzt. Kohlensaures Ammoniumoxyd soll jedoch, wenn man es im Ueberschuss

zusetzt, im wenig Oxydul auflösen, welches während der Verdunstung niederfällt.

Oxalsaures Uranoxydul schlägt sich als ein graugrünes Pulver nieder, welches $\dot{U}\ddot{C} + 3\dot{H}$ ist, und 20,61 Proc. Wasser enthält.

Wenn dieses Salz mit Oxalsäure gekocht wird, so vereinigt es sich mit einer neuen Portion davon ohne aufgelöst oder im Ansehen verändert zu werden. Es besteht dann aus $\dot{U}\ddot{C} + \dot{U}\ddot{C}^2 + 2\dot{H}$ = 51,91 Proc. Oxydul, 41,22 Proc. Oxalsäure und 6,07 Proc. Wasser.

Legt man ein wenig Uranoxydulhydrat in eine Lösung von Oxalsäure, so löst es sich mit grüner Farbe auf, aber kommt dann mehr Hydrat hinzu, so schlägt sich das vorher aufgelöste wieder nieder.

Doppelsalz mit Kali. Wird frisch gefälltes Uranoxydulhydrat mit einer überschüssigen Quantität von aufgelöstem sauren oxalsauren Kali lange Zeit gekocht, so färbt sich die Lösung unbedeutend grün und das Hydrat verwandelt sich in ein graugrünes Pulver, welches $= \dot{K}\ddot{C} + 5\dot{U}\ddot{C} + 10\dot{H}$ ist, mit einem Wassergehalt von 13 Procent.

Doppelsalz mit Ammoniumoxyd. Wird auf ähnliche Weise gebildet, aber mit dunkelgrüner, an den Rändern röthlicher Farbe aufgelöst. Die Lösung gibt nach dem Verdunsten eine grüne krystallisirte Masse, welche aus $\dot{N}H^4\ddot{C} + \dot{U}\ddot{C} + \dot{H}$ besteht. Der Wassergehalt = 5,15 Proc.

Borsaures Uranoxydul ist ein graugrüner Niederschlag, leicht zersetzbar in Säure und Oxydulhydrat.

Ameisensaures Uranoxydul, graugrüner Niederschlag, in einem Ueberschuss von ameisensaurem Natron mit grüner Farbe auflöslich, der aber

durch mehr hinzugefügtes Uranchlorür wieder niederfällt, wobei die Flüssigkeit farblos wird.

Essigsaures Uranoxydul wird durch Auflösen des Hydrats in der Säure erhalten. Beim Verdunsten der Lösung schlägt sich Oxydul nieder, und wenn die Lösung dabei Gelegenheit hat sich zu oxydiren, so schiesst daraus essigsaures Uranoxyd-Oxydul in dunkelgrünen, warzenförmigen Krystallgruppen an.

Weinsaures Uranoxydul schlägt sich aus der Lösung des Chlorürs nieder, wenn man sie mit Weinsäure vermischt, in Gestalt eines graugrünen Pulvers, welches $= \dot{U}^3\bar{T}^2 + 6\dot{H}$ ist, worin der Wassergehalt 13,84 Proc. beträgt, wovon $\frac{1}{4}$ bei $+ 100^0$ weggehen, so dass der Rückstand $2\dot{U}^3\bar{T}^2 + 3\dot{H}$ ist. Es löst sich in geringer Menge in freier Weinsäure auf und wird daraus nicht durch Alkali niedergeschlagen. Es löst sich auch in Salzsäure auf, und wird die gesättigte Lösung verdunstet, so erhält man einen grünen Syrup, der saures weinsaures Uranoxydul und Uranchlorür enthält. Beim Sättigen der Lösung in Salzsäure mit Alkali schlägt sich das basische Salz wieder nieder.

Ein *Kali-Doppelsalz* wird erhalten, wenn man das vorhergehende mit einer concentrirten Lösung von weinsaurem Kali oder wenn man das Hydrat mit Cremor tartari kocht. Die Lösung ist dunkelbraun und setzt zuerst saures weinsaures Kali ab, und dann trocknet sie zu einer schwarzen, glänzenden Masse ein. Wird diese in wenig Wasser aufgelöst und die Lösung durch Filtriren von Cremor tartari befreit, so erhält man das Salz rein. Es besteht aus $2\dot{K}\bar{T} + \dot{U}^3\bar{T}^2 + 2\dot{H}$. Die

Lösung dieses Salzes wird durch Kali, aber nicht durch Ammoniak gefällt.

Das *Ammoniumoxyd-Doppelsalz* ist dem vorhergehenden vollkommen ähnlich.

Arseniksaures Uranoxydul, welches dem phosphorsauren Salz ganz ähnlich ist, besteht aus $\dot{U}^2 \dddot{\ddot{A}}s + 4\dot{H}$; das Wasser beträgt 12,53 Proc. Es löst sich leicht in Salzsäure und wird nicht durch Wasser niedergeschlagen. Ammoniak im Ueberschusse verwandelt es in ein sehr voluminöses graugrünes Salz. Kali zieht die Säure aus.

Antimonsaures Uranoxydul ist ein grüner, gelatinöser Niederschlag, der sich in überschüssigem Chlorür auflöst, und welcher $\dot{U}^5 \dddot{\ddot{S}}b^3 + 15\dot{H}$ ist. Der Wassergehalt beträgt 13,74 Proc. In der Wärme löst es sich in starker Salzsäure und Wasser schlägt aus dieser Lösung Antimonsäure nieder. Salpetersäure oxydirt es und löst das Oxydul auf mit Zurücklassung von der Säure. Frisch gefällt wird es durch Kalihydrat zersetzt, was aber nach dem Trocknen wenig Wirkung darauf hat.

Chromsaures Uranoxydul fällt gelbbraun nieder, aber es löst sich wieder auf, so lange Uranchlorür überschüssig vorhanden ist. Der Niederschlag ist ein Gemenge von Chromoxyd, Uranoxyd und Uranoxydul, verbunden mit Chromsäure. Die Lösung ist rothgelb und enthält Uranoxyd.

Molybdänsaures Uranoxydul, gebildet durch doppelte Zersetzung, schlägt sich schwarzgrün nieder, und der Niederschlag wird blau. Der Niederschlag färbt das Waschwasser lange Zeit blau und zuletzt bleibt molybdänsaures Oxyd-Oxydul zurück.

Wolframsaures Uranoxydul bildet einen brau-

nen Niederschlag, welcher $= \dot{U}^2 \dddot{W}^5 + 6\dot{H}$ ist. Salzsäure färbt ihn zuerst blau und dann löst er sich darin mit grüner Farbe auf. Schwefelsäure wirkt nicht darauf. Kali zieht vor dem Trocknen die Säure aus und lässt Uranoxydul zurück, und auf das getrocknete Salz wirkt sie unvollständig.

v. Wertheim *) hat essigsaures Uranoxyd und mehrere Doppelsalze davon beschrieben.

Essigsaures Uranoxyd und Doppelsalze davon.

Essigsaures Uranoxyd, $\ddot{U}\bar{A}$, wird durch Auflösen des Oxyds in Essigsäure erhalten. Die Lösung ist gelb und gibt, wenn die sehr saure Lösung im Exsiccator verdunstet wird, Krystalle, die je nach der ungleichen Temperatur, worin sie gebildet werden, ungleich viel Krystallwasser enthalten. Unter $+10^0$ schiesst das Salz in Quadratoctaëdern an, die 3 Atome oder 12,2 Proc. Wasser enthalten, und bei $+20^0$ nimmt es die Form von rhombischen Prismen an, welche 2 Atome oder 8,47 Proc. Wasser enthalten. Aus dem octaëdrischen Salze geht 1 Atom Wasser bei $+100^0$ weg, aber die übrigen 2 erst bei $+275^0$. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser und in Alkohol, und es hat eine besondere Neigung Doppelsalze zu bilden.

Das *Kalidoppelsalz* krystallisirt in quadratischen, vierseitigen, zugespitzten Prismen, welche aus $K\bar{A} + 2\ddot{U}\bar{A} + 2\dot{H}$ bestehen. Der Wassergehalt beträgt 8,56 Proc. In offener Luft verbrannt lässt es zweifach-uransaures Kali, $\dot{K}\ddot{U}^2$, zurück.

Das *Natronsalz*, $\dot{N}a\bar{A} + 2\ddot{U}\bar{A}$, schiesst in

*) Journ. f. pr. Chem. XXIX, 209.

wasserfreien Tetraëdern an, deren Kanten durch drei Flächen vom Granatdodecaëder ersetzt sind. Beim Glühen lässt es $\dot{N}a\,\ddot{\bar{U}}^2$ zurück.

Das *Ammoniumoxydsalz*, $NH^4\bar{A} + 2\ddot{\bar{U}}\bar{A} + 6\dot{H}$, krystallisirt erst aus einer syrupdicken Lösung in dünnen, gelben, seideglänzenden Nadeln, deren Wassergehalt 10,4 Proc. beträgt und bei + 100° weggeht. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol.

Das *Barytsalz*, $= \dot{B}a\bar{A} + 2\ddot{\bar{U}}\bar{A} + 6\dot{H}$, enthält 9,46 Proc. Wasser, und krystallisirt in kleinen, gelben Flittern, die bei + 275° das Wasser verlieren und roth werden. Es ist leicht löslich in Wasser und lässt beim Glühen $\dot{B}a\ddot{\bar{U}}^2$ zurück.

Das *Talkerdesalz*, $\dot{M}g\bar{A} + 2\ddot{\bar{U}}\bar{A} + 8\dot{H}$, enthält 13,53 Proc. Wasser und schiesst leicht an, sowohl beim Erkalten als auch bei freiwilliger Verdunstung, in rectangulären Prismen, die mit den Flächen eines Rhombenoctaëders zugespitzt sind. Es verliert bei + 275° sein Wasser, und lässt nach dem Glühen $\dot{M}g\ddot{\bar{U}}^2$ zurück.

Das *Zinkoxydsalz*, $\dot{Z}n\bar{A} + 2\ddot{\bar{U}}\bar{A} + 3\dot{H}$, enthält 5,32 Proc. Wasser und krystallisirt in gelben regelmässigen Prismen. Bei + 250° verliert es das Wasser und wird schmutzig gelb. Nach dem Glühen bleibt ein grüner Rückstand, der aus $\dot{Z}n\ddot{\bar{U}}$ und $\dot{U}\ddot{\bar{U}}$ gemengt ist.

Das *Bleioxydsalz*, $\dot{P}b\bar{A} + \ddot{\bar{U}}\bar{A} + 6\dot{H}$, enthält 13,14 Proc. Wasser und schiesst in büschelförmig zusammengewachsenen Nadeln an, und bildet nicht anders ein Doppelsalz mit essigsaurem Uranoxyd, als wenn dieses im Ueberschuss vorhanden ist. Es verliert sein Wasser bei + 275°.

Beim Verbrennen in offener Luft lässt es einen braunen Rückstand zurück $= \dot{P}b\ddot{U}$.

Das *Silberoxydsalz*, $\dot{A}g\bar{A} + 2\ddot{U}\bar{A} + 2\dot{H}$, enthält 3,13 Proc. Wasser und krystallisirt aus einer sauren Lösung in quadratischen Prismen mit Endspitzen von einem spitzen Quadratoctaëder, und ist isomorph mit dem Kalisalze. Bei $+ 275^{\circ}$ verliert es sein Wasser und wird bräunlich, ohne zersetzt zu werden. Es löst sich leicht in kaltem Wasser, und die Lösung scheidet beim Sieden zweifach-uransaures Silberoxyd $= \dot{A}g\ddot{U}^2$ ab. Dieselbe Verbindung bleibt auch beim Glühen in offener Luft zurück, ungeachtet das Oxyd des Silbers sonst so leicht reducirt wird.

Eisensalze. Eisenjodür.

Wittstein*) hat krystallisirtes Eisenjodür untersucht. Es bildet grüne zerfliessende Krystalle, welche 4 Atome oder 18,9 Proc. Wasser enthalten. Seine Lösung muss in einer Retorte in einem Strom von Wasserstoffgas verdunstet werden, damit es sich nicht höher oxydirt. Wird die Verdunstung zu weit getrieben, so schiesst die ganze Masse beim Erkalten an, aber mit demselben Gehalt an Krystallwasser.

Cyaneisenkalium.

Schönbein**) hat Untersuchungen über Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid angestellt. Er hat gezeigt, dass das erstere Salz, wenn man es in Auflösung mit Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd und Chromsäure behandelt, mehr oder weniger vollkommen in Kaliumeisencyanid verwandelt werden kann, und dass das letztere von

*) Buchn. Rep. z. R. XXXII, 94.

**) Journ. f. pract. Ch. XXX, 129.

Metallen, besonders von elektropositiveren, z. B. Eisen und Zink, zu Kaliumeisencyanür reducirt wird. Bei der Einwirkung des Eisens bildet sich Eisencyanür-cyanid (Berlinerblau), welches von der Oberfläche des Eisens in Fäden ausgestossen wird und durch die Flüssigkeit aufsteigt, so dass sich dann die Fäden auf die Oberfläche legen. Das Zink bildet eine weisse Verbindung von einem unlöslichen Cyanzinkkalium. Arsenik, Antimon, Wismuth, Zinn und Blei wirken weniger stark darauf ein, aber doch nicht undeutlich. Palladium Platin und Gold scheinen keine Veränderung zu veranlassen.

Fownes*) hat die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Kaliumeisencyanür in der Wärme untersucht. Löst man das letztere Salz in der Säure auf und erhitzt man die Lösung gelinde in einer Retorte, so entwickelt sich ganz reines Kohlenoxydgas in so bedeutender Menge, dass von $\frac{1}{2}$ Unze Salz mehr als 300 Cubikzoll Gas erhalten wurden. Der Kohlenstoff im Cyan oxydirt sich auf Kosten des Wassergehalts in der Schwefelsäure, während der Stickstoff mit dem Wasserstoff zusammentritt und damit Ammoniak bildet, welches mit der Säure in Verbindung bleibt. Wenn dann, wo die Bildung dieses Gases aufgehört hat, der Rückstand stärker erhitzt wird, so entwickelt sich schwefligsaures Gas, und in dem Liquidum setzt sich ein weisses pulverförmiges Salz ab, dessen Quantität allmälig zunimmt. Nach dem Erkalten kann die Säure davon abgegossen, und das Salz auf einen Ziegelstein ge-

*) Chem. Gazette. 1843 Nr. 16. p. 442.

legt werden. Es ist Eisenoxyd-Alaun, in welchem die alkalische Base theils Kali und theils Ammoniumoxyd ist.

Basisches schwefelsaures Eisenoxyd.

Anthon*) hat ein basisches Oxydsalz beschrieben, welches durch Fällung einer Auflösung von basischem schwefelsauren Eisenoxyd mit essigsaurem Baryt erhalten wird. Man erhält dadurch schwefelsaure Baryterde, die als schweres Pulver zu Boden sinkt, und ein basisches Eisenoxydsalz, welches sich in der Flüssigkeit über dem Barytniederschlag aufgeschlämmt erhält, so dass es ohne besondere Schwierigkeit mit der Flüssigkeit von dem Barytniederschlage abgegossen werden kann, worauf man es aus derselben abfiltrirt. Es hat eine braune Farbe. Bei der Analyse, wobei eine geringe Einmengung von schwefelsaurer Baryterde durch Auflösen in Salzsäure abgeschieden wurde, zeigte es sich zusammengesetzt aus 88,62 Eisenoxyd und 11,38 Proc. Schwefelsäure $= \ddot{\text{F}}\text{e}^4\dddot{\text{S}}$. Nach dem neuen Atomgewicht des Eisens wird die berechnete Zusammensetzung = 88,88 Eisenoxyd und 11,12 Schwefelsäure.

Blaues Schwefelsaures Eisenoxyd-Oxydul.

Barreswill**) hat zu beweisen gesucht, dass es Doppelsalze von Eisenoxyd und Eisenoxydul gibt, welche durch ein gewisses Verhältniss zwischen Oxydul und Oxyd schön blau werden, und dass dieses Verhältniss dasselbe ist, in welchem Eisencyanür und Eisencyanid im Berlinerblau verbunden sind, also $= 3\dot{\text{F}}\text{e} + 2\ddot{\text{F}}\text{e}$. Um darzulegen, dass die Schwefelsäure ein solches Salz bildet, bereitete er eine gesättigte Lösung von schwefel-

*) Buchn. Rep. Z. R. XXXI, 237.

**) Journ. de Pharm. IV, 455.

saurem Eisenoxydul in Wasser, nahm ⅓ davon ab und verwandelte diese mit Schwefelsäure und Salpetersäure in schwefelsaures Eisenoxyd, vermischte sie dann mit den übrigen ⅔ und setzte dann allmälig concentrirte Schwefelsäure hinzu, indem er eine Erhitzung dabei vermied, bis das aufgelöste Eisensalz durch die Säure niedergeschlagen wurde, Dadurch entstand ein tief blauer Niederschlag, der eine dem Berlinerblau sehr ähnliche Farbe hatte. Wasser trennte die Salze und zerstörte die Farbe. Wurde aber das Salz nach dem Abtropfen der Säure mit phosphorsaurem Natron gerieben, so bildete sich ein blaues phosphorsaures Eisensalz. Im Uebrigen ist es dasselbe Salz, welches Abich (Jahresb. 1844, S. 197) schwarz gefärbt erhielt.

Weinsaures Eisenoxyd-Oxydul-Kali.

Semmola *) hat die pharmacentische Bereitung des weinsauren Eisenoxyd-Kali's studirt. Bekanntlich gibt weinsaures Kali mit weinsaurem Eisenoxydul ein weisses, wenig lösliches Doppelsalz, und mit weinsaurem Eisenoxyd ein gelbes lösliches, welches jedoch nach Soubeiran eine so grosse Neigung hat auf einen niedrigeren Oxydationsgrad zurückzukehren, dass die Lösung desselben bei der geringsten Erwärmung Kohlensäuregas entwickelt und eine dunkle Farbe annimmt. Semmola hat zu zeigen gesucht, dass zwischen diesen beiden Salzen zwei andere existiren, in welchen das Oxyduldoppelsalz mit dem Oxyddoppelsalz in verschiedenen Verhältnissen verbunden ist, und dass das eine, welches aus 1 Atom von jedem Doppelsalz besteht, grün und

*) Neapol. Vet. Academiens Randironto, 1842, Nr. 6. 491.

etwas schwer löslich in Wasser ist, und das andere, welches 1 Atom Oxyduldoppelsalz und 2 Atome Oxyddoppelsalz enthält, eine schwarze Farbe hat, sich leicht in Wasser auflöst und durch Verdunsten der Lösung in schwarzen glänzenden Schuppen erhalten wird. Die relativen Proportionen suchte er dadurch auszumitteln, dass er Eisenoxydhydrat und kohlensaures Eisenoxydul in abgewogenen Verhältnissen zur Auflösung in zweifach-weinsaurem Kali anwandte. Das erstere wird durch Oxydation auf Kosten der Luft in das letztere verwandelt, und gewöhnlich werden bei der gewöhnlichen pharmaceutischen Bereitung des Oxyduldoppelsalzes, durch Kochen von Eisenfeile mit Cremor tartari, Portionen von beiden gebildet.

Milchsaures Eisenoxydul.

Wöhler *) hat folgende, wenig kostbare Bereitungsmethode des milchsauren Eisenoxyduls angegeben: Man vermischt ungefähr $\frac{1}{8}$ Kanne saurer Milch mit einer Unze Milchzucker und eben so vieler Eisenfeile, und stellt das Gemenge an einen Ort, wo die Temperatur zwischen + 30° 40° ist. Es bildet sich Milchsäure, in welcher sich das Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas auflöst. Bemerkt man dann, dass sich der Milchzucker aufgelöst hat, so setzt man noch eine Unze davon hinzu. Wenn sich hierauf ein feines weisses Krystallpulver anfängt abzusetzen, so erhitzt man die Masse bis zum Sieden, filtrirt noch siedend heiss in eine Flasche, die während des Erkaltens verschlossen gehalten wird. Das Eisensalz setzt sich dann in Krusten ab, die aus kleinen grünlich weissen Prismen gebildet sind.

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLVIII, 150.

Dieses Anschiessen ist erst nach mehreren Tagen beendet. Man giesst nun die Mutterlauge ab, nimmt das angeschossene Salz heraus, wäscht es mit ein wenig kalten Wasser, presst und trocknet es so schnell wie möglich in gelinder Wärme. Es ist nun für den pharmaceutischen Bedarf hinreichend rein. Durch Auflösen in siedendem, luftfreiem Wasser und Anschiessen beim Erkalten wird es ganz rein erhalten. Das Zinksalz wird auf dieselbe Weise erhalten.

Zinksalze. Saures schwefelsaures Zinkoxyd.

v. Kobell *) hat ein Salz beschrieben, welches er als saures schwefelsaures Zinkoxyd erkannte. Zu einer Lösung von kupferhaltigem Zinkvitriol, welche viele freie Schwefelsäure enthielt, wurde kohlensaures Natron gesetzt, so dass ein Theil der Basen dadurch niedergeschlagen wurde. Aus der Lösung wurden dann grünliche Krystalle erhalten, die durch Umkrystallisiren farblos und regelmässig wurden, und welche dem klinorhombischen System angehören. Das Salz wurde analysirt durch Ausfällen des Zinks mit Ammoniumsulfhydrat, worauf die Lösung verdunstet und das schwefelsaure Ammoniumoxyd durch Glühen verflüchtigt wurde. Dabei blieb eine sehr geringe Quantität von schwefelsaurem Zinkoxyd zurück. Die Zusammensetzung des Salzes fiel völlig übereinstimmend aus mit der Formel $Zn\dot{\ddot{S}}^2 + 9\dot{H}$.

Bei diesem Fall erregt es einige Verwunderung, dass ein saures Salz aus einer Lösung angeschossen ist, aus welcher vorher Zinkoxyd und und Kupferoxyd ausgefällt worden sind. Ich habe

*) Journ. f. pr. Chem. XXVIII, 492.

aus 16,23 Procent Jod und 83,82 Proc. Bleioxyd, was sich sehr gut 1 Aequivalent Jod und 6 Atomen Bleioxyd nähert. Es enthält dann 1 Atom Jodblei, 1 Atom Bleisuperoxyd und 4 Atome Bleioxyd; oder $(\text{Pb I} + 3\dot{\text{Pb}}) + \dot{\text{Pb}}\ddot{\text{Pb}}$; es ist eine Verbindung von 1 Atom basischem Jodblei und 1 Atom Mennige, von der es seine Farbe hat.

Jammes betrachtet es ganz anders, nämlich als eine Verbindung von Jod mit Bleioxyd.

Schwefelsaures Bleioxyd.

Dupasquier *) hat gezeigt, dass man aus Schwefelsäure das darin aufgelöste schwefelsaure Bleioxyd nicht durch Wasserstoffsulfid ausfällen und selbst nicht einmal dieses Salz zersetzen kann, wenn es mit Schwefelsäure übergossen worden ist, während dagegen Zinn und Arsenik auf diese Weise aus der Säure niedergeschlagen werden. Das Verhalten besteht darin, dass sich das schwefelsaure Bleioxyd allein in Wasser zwar durch Wasserstoffsulfid schwärzt, dass aber sehr bald alle weitere Zersetung beendigt ist.

Bleiweiss.

Link **) hat verschiedene Sorten von Bleiweiss untersucht, und sie, gleichwie Mulder vor ihm, aus $\dot{\text{Pb}}\ddot{\text{C}} + \dot{\text{Pb}}\dot{\text{H}}$ zusammengesetzt gefunden.

Basisches essigsaures Bleioxyd.

Buchner d. Ae. ***) hat auf die verschiedenen und häufig unrichtigen relativen Proportionen von Bleiglätte und Bleizucker zur Bereitung von Bleiessig aufmerksam gemacht, welche von verschiedenen Pharmacopoeen vorgeschrieben werden. Die Vorschriften, welche eine Lösung von $\dot{\text{Pb}}^3\bar{\text{A}}$ zu

---

*) Journ. de Pharm. et de Ch. IV, 103.

**) Ann. der Ch. und Pharm. XLVI, 232.

***) Buchn. Rep. z. R. XXXI, 296.

erhalten suchen, bekommen dieses Salz nicht, sondern $\dot{P}b^2\bar{A}$, welches sich auflöst, und $\dot{P}b^6\bar{A}$, welches ungelöst bleibt, und dadurch fällt der Bleiessig schwächer aus, als er berechnet war. Nach Payen's schönen Versuchen über die basischen Bleioxydsalze ist es ziemlich bekannt, dass $\dot{P}b^5\bar{A}$ durch Vermischung des Bleiessigs mit Alkohol niedergeschlagen wird, während $\dot{P}b\bar{A}$ in der Lösung bleibt, und dass sich $\dot{P}b^5\bar{A}$, wenn man es mit warmem Wasser behandelt, in $\dot{P}b^2\bar{A}$ und in $\dot{P}b^6\bar{A}$ theilt. Es ist also am besten, die Vorschriften so zu geben, dass man mit Sicherheit $\dot{P}b^2\bar{A}$ in der Lösung erhält, wenn man ein sicheres Präparat ohne unnöthigen Verlust an angewandten Materialien haben will.

Magisterium Bismuthi.

Meurer *) gibt als eine Bereitungsmethode eines arsenikfreien Magisterium Bismuthi an, dass man das Wismuth mit Schwefel verbindet und dann mit kohlensaurem Kali schmilzt, um Schwefel und Arsenik mit Kalium zu vereinigen und das Wismuth arsenikfrei zu reduciren, worauf man es zur Bereitung des basischen salpetersauren Wismuthoxydsalzes anwendet.

Basisches salpetersaures Wismuthoxyd.

Dulk **) hat eine Untersuchung über das Magisterium Bismuthi angestellt, in der Absicht, um zu einem bestimmteren Resultate in Rücksicht auf seine Zusammensetzung zu gelangen, indem auf der einen Seite Dulk's und Herberger's Analysen die Formel $\dot{B}i\ddot{\bar{N}}^3 + 3\dot{B}i\dot{H}^2$ und auf der anderen Seite Phillips's und Ullgren's Analysen

*) Archiv d. Pharm. XXXIII, 153.

**) Buchn. Rep. z. R. XXXIII, 1.

die Formel $\dddot{B}i\ddot{\ddot{N}}^3 + 2\dddot{B}i\dot{H}^5$ gegeben haben. Er hat gefunden, dass man, wenn eine Auflösung von Wismuth in Salpetersäure, welchen Ueberschuss an Säure sie auch enthalten mag, durch kaltes Wasser niedergeschlagen, die Mutterlauge abgegossen, der Niederschlag mit sehr wenig kalten Wassers abgewaschen, dann ausgepresst und getrocknet wird, eine Verbindung erhält, die nach Phillips's und Ullgren's Formel zusammengesetzt ist. Dieselbe wird auch erhalten, wenn man das neutrale Salz mit kaltem Wasser behandelt. Aber wird es nach Duflos's Vorschrift mit 20 Theilen siedenden Wassers behandelt, so ist sie nach der von dem letzteren, gewöhnlich sehr zuverlässigen Chemiker gegebenen Formel zusammengesetzt. Kocht man dagegen dieses Präparat mit einer neuen Portion Wasser, so erhält man eine Verbindung, die sehr nahe der Formel $\dddot{B}i\ddot{\ddot{N}}$ + $4\dddot{B}i\dot{H}^5$ entspricht. Durch diese Versuche kommt Dulk zu dem unerwarteten Resultat, dass nur ein basisches salpetersaures Wismuthoxydsalz existirt, nämlich das mit 2 Atomen Wismuthoxydhydrat, welches durch kalte Behandlung erhalten wird; die anderen sind Gemenge von diesem basischen Salze mit Wismuthoxydhydrat, aus dem das Wasser die Säure ausgezogen hat. Inzwischen scheint dieser Schluss doch nicht richtig zu sein, besonders da man weiss, dass Verbindungen von neutralen Salzen mit einer ungleichen Anzahl von Atomen der Base oder deren Hydrat existiren. Auch wenn die durch warme Behandlung entstandenen basischen Salze nicht so leicht auf dem genauen Verbindungspunkt stehen bleiben, wie

der erste Niederschlag mit kaltem Wasser, so rührt dies von der natürlichen Ursache her, dass das warme Waschen eine unbestimmte Bereitungsmethode ist, so dass, wenn sich das eine Salz völlig gebildet hat, es anfängt sich weiter zu zersetzen, um ein noch basischeres Salz hervorzubringen. Durch diese Versuche hat jedoch Dulk unsere Kenntnisse von diesen basischen Salzen in jeder Beziehung auf einen sichereren Standpunkt gebracht.

Kupfersalze. Kupferoxydsalze mit schwefliger Säure.

A. Vogel *) hat das Verhalten der Kupferoxydsalze zu schwefliger Säure untersucht und gefunden, dass sie alle dadurch zu Oxydul oder zu Oxydulsalz reducirt werden, während sich die schweflige Säure auf Kosten des Oxyds in Schwefelsäure verwandelt. In keinem Fall ist Wärme dazu erforderlich.

Kupferchlorid mit Schwefelmetallen.

Berthier **) hat die Einwirkung des mit Salzsäure gemengten Kupferchlorids auf verschiedene Schwefelmetalle untersucht und gefunden, dass ein grosser Theil derselben dadurch so zersetzt wird, dass sich das Metall unter Abscheidung von Schwefel auflöst. Schwefelkies und arsenikhaltige Schwefelmetalle werden wenig davon angegriffen; aber dagegen wirkt die Lösung auf künstlich bereitetes arseniges Sulfid, $\overset{\prime\prime\prime}{As}$, ein. Je nach ungleichen relativen Quantitäten bilden sich in der Lösung Kupferchlorür und arsenige Säure, indem sich Schwefel abscheidet, oder es lösen sich auch arsenige Säure und Kupferchlorür auf, während das Ungelöste Schwefelkupfer ist.

---

*) Journ. f. pract. Chem. XXX, 39.

**) Ann. des Mines. 4. Série, 505.

Bariumkupfercyanür.

Meillet *) hat beobachtet, dass wenn man Cyanwasserstoffsäure auf Barythydrat giesst und kohlensaures Kupferoxyd hinzusetzt, sich dieses mit starkem Brausen auflöst, und eine carminrothe Lösung erhalten wird, welche aber während der Verdunstung ihre Farbe verliert, worauf man durch Auflösen in Wasser Bariumkupfercyanür erhält. Bei der Untersuchung der Ursache dieser starken und tiefen Farbe fand er, dass sie von der Bildung von purpursaurem Baryt herrührt, entstanden auf Kosten der Cyanwasserstoffsäure und des Sauerstoffs aus dem Kupferoxyd. Wenn die rothe Lösung genau mit schwefelsaurem Natron niedergeschlagen, filtrirt und verdunstet wurde, so effloreseirte purpursaures Natron ringsum an den Rändern der Flüssigkeit und zuletzt blieb Natriumkupfercyanür in feinen Nadeln auf dem Boden der Schale zurück. Beide veränderten sich nicht in der Luft.

Diese Bildung der Purpursäure aus rein unorganischen Materialien ist sehr merkwürdig.

Basisches schwefelsaures Kupferoxyd.

Smith **) hat drei basische Salze von Kupferoxyd mit Schwefelsäure analysirt, aber er hat sie nicht beschrieben, sondern nur angegeben, wie sie erhalten werden. Das eine davon ist $= \dot{C}u^3 \dddot{S} + 2\dot{H}$, das zweite $= \dot{C}u^4 \dddot{S} + 5\dot{H}$ oder $\dot{C}u \dddot{S} + 3\dot{C}u\dot{H} + 2\dot{H}$, aus welchem die beiden Atome Wasser zwischen + 200° und + 240° weggehen, während die vorher bläuliche Farbe des Salzes in Grasgrün übergeht, und das dritte $= \dot{C}u^5 \dddot{S} + 6\dot{H}$

*) Journ. de Pharm. et de Ch. III, 445.

**) Chem. Gazette. 1843. Nr. 13. p. 360.

oder $= \dot{C}u\dot{\dot{S}} + 4\dot{C}u\dot{H} + 2\dot{H}$. Dasselbe ist blau und verliert bei einer gewissen Temperatur 2 Atome Wasser, wodurch es olivengrün wird.

Quecksilbersalze. Verhalten derselben zu schwefliger Säure.

A. Vogel *) hat durch Versuche dargelegt, dass schweflige Säure theils in der Kälte und theils unter Beihülfe von Wärme alle löslichen Quecksilbersalze reducirt und Quecksilber abscheidet. Dasselbe geschicht auch mit basischem schwefelsauren Quecksilberoxyd. Aber aus dem Chlorid schlägt sie Chlorur nieder, welche durch sie nicht weiter verändert wird.

Quecksilbersalze mit Chlorverbindungen.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 216, Versuche von Mialhe an, welche auswiesen, dass unlösliche Quecksilbersalze bei dem Behandeln mit alkalischen Chlorüren eine bestimmte Neigung haben, mit diesen Quecksilberchlorid-Doppelsalze zu bilden. Gegen diese Angaben hat Laroque **) durch Versuche sich bemüht zu zeigen, dass in der Kälte nur Salmiak eine solche Zersetzung des Quecksilberchlorürs bewirkt, das auch dadurch grau wird, aber dass diess nicht mit Chlorkalium und Chlornatrium stattfindet, wenn nicht das Gemenge gekocht wird. Dagegen gab er an, dass diese Salze eine kleine Portion Quecksilberchlorür auflösen können, gleichwie sie auch in concentrirter Lösung ein wenig Chlorsilber aufnehmen, und dass das so aufgelöste Chlorür durch Wasserstoffsulfid entdeckt werden kann. Dass dieser aufgelöste Theil kein Chloriddoppelsalz ist, schliesst er daraus, dass sich kein Quecksilber reducirt und dass ein Chloridsalz durch Aether sollte ausgezo-

*) Journ. f. pract. Chem. XXIX, 273.

**) Journ. de Pharm. et de Ch. IV, 17.

gen werden können, was dagegen mit dem Chlorür nicht stattfindet.

Hierauf hat Mialhe*) erwiedert, dass sich, wenn Chlorkalium oder Chlornatrium in der Kälte und beim Zutritt der Luft auf Quecksilberchlorür wirken, eine Portion Quecksilber oxydire zu Oxyd, und dass dadurch Chlorid entstehe, welches nebst dem Oxyd mit dem alkalischen Chlorür zusammentrete, so dass kein reducirtes Quecksilber bemerkt werde, und dass in diesem Fall der Aether keine Chloridverbindung ausziehe. Befriedigende Beweise hat er nicht für diese Ansicht gegeben, welche gar sehr einer Ausflucht gleicht.

Mialhe**) hat ferner gezeigt, dass Cyanwasserstoffsäure eine grosse Neigung hat, Quecksilbersalze in Quecksilbercyanid zu verwandeln. Mit Quecksilberchlorür bekommt man Salzsäure und Cyanid. Die Bildung des letzteren ist leicht darzulegen, indem Aether Blausäure und unzersetztes Chlorid auszieht, und das Cyanid ungelöst zurückbleibt. Man hat Beispiele von Vergiftungen mit Heilmitteln, die gleichzeitig Calomel und Aqua Laurocerasi enthielten, welche Fälle sich hierdurch leicht erklären lassen.

Mercurius praecipitatus albus.

Bekanntlich hat Kane in einer ausgezeichnet schönen Arbeit 1836 gezeigt, dass der Niederschlag, welchen Ammoniak in Quecksilberchlorid hervorbringt, eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberamid ist $= Hg€l + Hg\text{N̶H̶}^2$, eine Angabe, die mehrseitig geprüft und bestätigt worden ist. Der Niederschlag, welcher aus einem

---

*) Journ. de Pharm. et de Ch. IV, 277.

**) Daselbst III, 218.

Gemenge von Quecksilberchlorid und Salmiak durch hinzugefügtes kohlensaures Natron gebildet wird, ist von Alters her Mercurius praecipitatus albus genannt worden, und man hat ihn als damit identisch angesehen. Inzwischen gibt Duflos *) an, dass dieser letztere eine ganz andere Zusammensetzung habe, und dass er aus 12,29 Proc. Chlorammonium, 62,66 Proc. Quecksilberchlorid und 25,05 Proc. Quecksilberoxyd bestehe, was eine ganz andere Formel gibt, nämlich = (Hg Cl + NH^4 Cl) + (Hg Cl + Ḧg), d. h. dass er aus 1 Atom Ammonium-Quecksilberchlorid und 1 Atom basischem Quecksilberchlorid bestehe.

Riegel **) hat darauf eine vergleichende Untersuchung mit beiden Niederschlägen angestellt, und gefunden, dass das Kane'sche Präparat bei der trocknen Destillation zersetzt wird ohne zu schmelzen, während dagegen die mit kohlensaurem Natron gefällte Verbindung zu einer gelblichen Masse schmilzt, und während der Zersetzung lange Zeit fortfährt, mehr oder weniger flüssig zu sein, ein Umstand, der sogleich eine bestimmte Verschiedenheit ausweist.

Er analysirte beide und bekam für den einen die Resultate, welche mit denen von Kane übereinstimmten. Für den anderen erhielt er:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Ammonium	4,060	2	4,162
Quecksilber	69,091	3	69,648
Chlor	24,229	6	24,356
Verlust (= Sauerstoff)	2,620	1	1,834.

*) Dessen Pharmacologische Chemie, p. 246.

**) Jahrb. der Pharm. VI, 234.

Hierdurch wird also Duflos's Formel vollkommen bestätigt; aber die Verbindung kann auch $3 Hg\,Cl + NH^3 + \dot{H}$ sein, und es ist klar, dass der Mercurius praecipitatus albus der Pharmaceuten eine ganz andere Verbindung ist, als der Niederschlag, welcher aus einer Lösung von Quecksilberchlorid mit kaustischem Ammoniak erhalten wird.

Quecksilberjodür.

Mialhe *) hat auf den Umstand aufmerksam gemacht, dass es bei der Bildung des Quecksilberjodürs durch Zusammenreiben von Jod und Quecksilber in richtig abgewogenen Verhältnissen nicht möglich ist, die Bildung von Jodid und die Einmengung von ein wenig Quecksilber im freien Zustande zu vermeiden, wesshalb er anräth, das erhaltene Product mit warmem Alkohol zu waschen, bis dieser keine Spur von Jod mehr auszieht, was auch wohl eine nothwendige Vorsichtsmaasregel zu sein scheint, wenn das Präparat für medicinische Zwecke bereitet wird.

Quecksilberjodid.

Warrington **) hat beobachtet, dass sich, wenn man in dem Gesichtsfelde eines stark vergrössernden zusammengesetzten Mikroskops einen Tropfen von einem aufgelösten Quecksilberoxydsalze von einem Tropfen Jodkalium berühren lässt, im ersten Augenblicke Myriaden von Krystallen der gelben rhomboëdrischen Modification des Quecksilberjodids bilden, welche mit Regenbogen-Farben spielen, die aber nach kurzer Dauer verschwinden und gleichsam aufgelöst werden, worauf sie sofort durch die rothe Modification in Quadratoctaëdern

*) Journ. de Pharm. et de Ch. IV, 36.

**) Ann. de Ch. et de Phys. VII, 419.

ersetzt werden. Es findet hier also dasselbe Phänomen statt, wie bei der beginnenden Krystallisation des Salpeters und Kochsalzes, wo eine Form entsteht, welche so zu sagen sogleich von einer anderen verschlungen wird.

Cyanwasserstoff-Silber.

Meillet *) hat angegeben, dass man eine lösliche Verbindung von Cyansilber mit Cyanwasserstoffsäure erhalten kann, wenn Cyansilber in einer Lösung von Cyanbarium aufgelöst und aus der Lösung das Barium genau durch Schwefelsäure niedergeschlagen wird. Dabei bleibt die neue Verbindung aufgelöst, die Flüssigkeit hat eine gelbe Farbe, riecht ein wenig nach Cyanwasserstoffsäure und erhält sich ziemlich gut. Sie vereinigt sich mit Alkalien zu Doppelcyanüren, treibt aber Kohlensäure nur schwierig aus.

Kane **) hat verschiedene Salze vom Palladium untersucht.

Palladiumsalze. Subchlorür.

Subchlorür. Er fand, dass wenn Platinchlorür in einem Porcellantiegel stark erhitzt wird, dasselbe zuerst Chlorgas abgibt und darauf schmilzt. Unterbricht man die Operation, wenn bei völligem Rothglühen kein Chlorgas aus der schmelzenden Masse mehr entwickelt wird, so hat man nach dem Erkalten eine tief rothbraune, durch und durch krystallinische Masse, die das Subchlorür = Pd€l ist.

Dasselbe gibt ein hellrothes Pulver, zerfliesst bald in der Luft und bekommt eine dunkle Farbe dadurch, dass sich beim Hinzukommen von Wasser Chlorür bildet und Palladium in reducirter

---

*) Journ. de Pharm. et de Ch. III, 446.

**) Phil. Trans. R. S. Lond. 1842. P. II, 275.

Form abgeschieden wird. Aber die dabei sich bildende Lösung enthält sowohl Chlorür als auch Subchlorür, so dass das Palladium, was sich dabei abscheidet, nur $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ von seiner ganzen Quantität ausmacht. Die Lösung ist viel brauner als die des Chlorürs allein und setzt noch mehr Palladium ab, wenn man sie mit Wasser verdünnt.

Chlorür.

Das *Chlorür* schiesst in einer starken Lösung in prismatischen Nadeln, welche 2 Atome oder 16,87 Proc. Wasser enthalten, was sie beim Glühen abgeben. Das Salz ist zerfliesslich.

Das *Doppelsalz des Chlorürs mit Chlorammonium* schiesst in langen rectangulären Prismen an, die eine Olivenfarbe und einen reichen Bronceglanz haben. Es ist $= NH^4Cl + PdCl + \dot{H}$ und enthält 5,95 Proc. Wasser.

Aus der Auflösung des Chlorürs fällt kaustisches Kali, indem ein Theil des Chlorürs unzersetzt gelassen wird, ein dunkelbraunes Pulver, welches ein *basisches Chlorür* ist $= PdCl + 3\dot{P}d + 4\dot{H}$, worin der Wassergehalt 11,66 Proc. ausmacht. Beim Erhitzen bis zum völligen Glühen wird es zersetzt, und unter Entwickelung von Sauerstoffgas und Chlorgas bleibt ein Gemenge von Subchlorür, Suboxyd und Metall zurück. In verdünnten Säuren ist es auflöslich.

Bekanntlich gibt das Palladiumchlorür, wenn man es durch kaustisches Ammoniak niederschlägt, einen fleischrothen Niederschlag $= PdCl + NH^3$, der sich beim Kochen mit der Flüssigkeit dem grösseren Theil nach auflöst, und sich beim Erkalten in gelben Krystallen wieder absetzt, die

dieselbe Zusammensetzung haben, welche aber eine andere Modification davon sind.

Wird der rothe Niederschlag lange Zeit mit vielem Wasser gekocht, so löst er sich ganz auf, und beim Erkalten setzt sich sehr wenig von der gelben Modification ab; wird dann die braune Auflösung mit ein wenig Kalihydrat so vermischt, dass dieses nicht im Ueberschuss hinzukommt, so schlagen sich gelbe Flocken nieder, die beim Kochen rothbraun und krystallinisch werden. Geschah das Kochen zur Auflösung des rothen Körpers nicht anhaltend, so dass ein wenig Ammoniak wegging, so gibt Kali keinen Niederschlag, sondern es verändert nur die gelbe Farbe der Lösung in eine braune. Setzt man aber vor dem Kali ein wenig Palladiumchlorür hinzu, so entsteht derselbe Niederschlag, aber nach längerem Kochen. Der erste gelbe Niederschlag ist nur $PdCl + NH^3$ in seiner gelben Modification, aber der krystallinische braune Körper, welcher entsteht, wenn man den gelben Niederschlag mit der Flüssigkeit kocht, hat eine veränderte Zusammensetzung und besteht aus $2PdCl + \dot{P}d + 3NH^3$. Kane hält es für wahrscheinlich, dass die Bestandtheile in einer anderen Ordnung vereinigt seien, nämlich $= 2PdClNH^3 + \dot{P}dNH^3$, d. h. dass er aus 2 Atomen Chlorürammoniak und 2 Atom Oxydulammoniak zusammengesetzt sei.

Wendet man bei der Bereitung des vorhergehenden Körpers das Kalihydrat im Ueberschuss an, so erhält man in der Kälte einen weissen Niederschlag, welcher beim Trocknen, oder wenn man die Flüssigkeit gelinde erhitzt, dunkel oli-

venfarbig wird. Kocht man ihn mit der Flüssigkeit, so verwandelt er sich in gelbes $PdCl + NH^3$. Der olivenfarbige Körper besteht aus $PdCl + 3\dot{Pd} + NH^3 + 3\dot{H}$, wie wenn in dem vorhin angeführten basischen Chlorür 1 Atom Wasser gegen 1 Aequivalent Ammoniak ausgewechselt worden wäre. Aber Kane hält es für wahrscheinlicher, dass er aus $PdCl + 2\dot{Pd} + PdNH^2 + 4\dot{H}$ bestehe, und dass also der Wassergehalt dem in dem basischen Chlorür gleich sei, aber dass 1 Atom Oxydul gegen 1 Aequivalent Palladiumamidür ausgewechselt worden wäre. So lange keine andere wasserhaltige Amidverbindungen bekannt geworden sind, kann der Werth dieser Vermuthung nicht bestimmt werden, und es ist offenbar, dass die eine eben so richtig wie die andere sein kann. Wird der olivenfarbige Körper der trocknen Destillation unterworfen, so gibt er Wasser und Salmiak, und lässt metallisches Palladium zurück.

Wird das farblose krystallinische Palladiumchlorür-Ammoniak, $PdCl + 2NH^3 + \dot{H}$, mit Kali im Ueberschuss gekocht, so schlägt sich ein olivenfarbiger Körper nieder, der beim Erhitzen wie Schiesspulver abbrennt, und welcher deshalb nicht analysirt wurde, indem der ganze Vorrath auf diese Weise auf ein Mal verloren ging.

Von dem braunen Körper, welchen Fehling ungelöst erhielt, als er rothes Palladiumchlorür-Ammoniak durch Kochen mit Wasser auflöste (Jahresb. 1843, S. 153) und dessen Zusammensetzung derselbe aus dem Gehalt an Metall und Chlor mit so wenig Wahrscheinlichkeit zu $Pd^3Cl + 3NH^3$ berechnete, hat Kane es als wahrschein-

lich dargelegt, dass er entweder $Pd\bar{C}l + 2\dot{P}d + 2\bar{N}\bar{H}^3$ oder $Pd\bar{C}l + 2Pd\bar{N}\bar{H}^2 + 2\dot{\bar{H}}$ ist, was sehr gut mit den von Fehling gefundenen Zahlen übereinstimmt.

Schwefelsaures Palladiumoxydul.

Schwefelsaures Palladiumoxydul wird erhalten, wenn man Palladium in einem Gemenge von Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure auflöst, und die Lösung bis zur Syrupdicke verdunstet, worauf sie beim Erkalten in unregelmässigen Krystallen anschiesst. Sowohl die Lösung als auch die Krystalle sind braun. Sie bestehen aus $\dot{P}d\dddot{S} + 2\dot{\bar{H}}$, der Wassergehalt beträgt 15,08 Proc. und kann in erhöhter Temperatur ausgetrieben werden, worauf sie aus der Luft ein wenig Wasser aufnehmen und dann zerfliessen wenn die Luft feucht ist. Sie vertragen schwaches Glühen ohne zersetzt zu werden. Starkes Glühen treibt wasserfreie Säure aus, mit Zurücklassung von basischem Salz. Nach einer noch stärkeren Hitze bleibt Palladium zurück.

Ueberbasisches schwefelsaures Palladiumoxydul entsteht, wenn man das in einer geringen Menge Wassers aufgelöste neutrale Salz mit vielem Wasser verdünnt, wodurch das basische Salz niedergeschlagen wird, während in der Lösung ein geringerer Theil von dem Salz unzersetzt und mit freier Säure gemengt zurückbleibt. Es bildet sich auch, wenn eine weniger verdünnte Lösung mit ein wenig kaustischem Kali vermischt wird. Nach dem Trocknen in gelinder Wärme besteht es aus $\dot{P}d\dddot{S} + 7\dot{P}d + 6\dot{\bar{H}}$. Der Wassergehalt beträgt dann 9,24 Proc. Aber es nimmt

in der Luft wieder 4 Atome auf und es enthält dann 10 Atome oder 14,49 Proc. Wasser.

Schwefelsaures Palladiumoxydul - Ammoniak wird erhalten, wenn man das neutrale Salz mit kaustischem Ammoniak vermischt, bis sich dasselbe aufgelöst hat. Die farblose Lösung gibt, nachdem man sie in gelinder Wärme verdunstet hat, Krystalle während des Erkaltens. Am besten ist es aber, dass man Ammoniakgas in die concentrirte Lösung des Salzes einleitet, bis sich alles aufgelöst hat. Dabei erhitzt sich die Flüssigkeit, welche dann beim Erkalten farblose, perlmutterglänzende, rectanguläre Prismen absetzt, die aus $\dot{Pd}\ddot{S} + 2\bar{N}\bar{H}^3 + \dot{\bar{H}}$ bestehen. Das Wasser beträgt 6,93 Proc. und geht beim gelinden Erhitzen weg, wodurch die Krystalle milchweiss und undurchsichtig werden. Bei einer noch höheren Temperatur geht 1 Aequivalent Ammoniak weg, wodurch das Salz zu einem gelben Pulver zerfällt, welches $\dot{Pd}\ddot{S} + \bar{N}\bar{H}^3$ ist. Dasselbe wird auch durch Säuren aus der Auflösung des vorhergehenden Salzes in Ammoniak niedergeschlagen. Diese Verbindungen werden durch Glühen zersetzt, indem sich Wasser, Stickgas und schwefligsaures Ammoniumoxyd verflüchtigen und Palladium zurückbleibt.

Von schwefelsaurem Palladiumoxydul konnten keine Doppelsalze mit schwefelsauren Alkalien hervorgebracht werden.[1]

Salpetersaures Palladiumoxydul.

Schwefelsaures Palladiumoxydul schiesst aus einer syrupdicken Lösung im Exsiccator in langen, schmalen, rhombischen Prismen von braungelber Farbe an, welche Krystallwasser enthalten,

dessen Quantität sich nicht leicht bestimmen lässt, indem das Salz sogleich anfängt zu zerfliessen. Völlig eingetrocknet ist es eine braunrothe, unregelmässige Masse. In einer geringeren Quantität Wasser ist es ohne Trübung auflöslich. Beim gelinden Erhitzen lässt es Palladiumoxydul zurück.

Wird die Lösung mit vielem Wasser verdünnt, oder unvollständig durch Kali niedergeschlagen, so scheidet sich ein dunkelbraunes Pulver ab, welches $\dot{P}d^4\ddot{\bar{N}} + 4\dot{\bar{H}}$ ist. Der Wassergehalt darin beträgt 11,94 Proc.

Vermischt man die Lösung mit kaustischem Ammoniak, bis sich der Niederschlag wieder aufgelöst hat, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, aus welcher nach dem gelinden Verdunsten farblose rhombische Tafeln oder Prismen anschiessen, welche $\dot{P}d\ddot{\bar{N}} + 2NH^3$ sind, ohne Was ser. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst und da explodirt es. Es löst sich in Wasser auf.

Setzt man zu dem kaustischen Ammoniak
von dem neutralen Salze, als es auflöser
so bekommt man eine tief gelbe Lösung,
gelindem Verdunsten kleine gelbe Kr
setzt, welche Octaëder mit rhombisch
sein scheinen, und deren Zus
$= \dot{P}d\ddot{\bar{N}} + NH^3$ ist. Aber Kane
die Frage auf, ob sie nicht Pd NH
ten, eine Verbindungsart, für
kein Beispiel haben.

Kohlensaures Palladiu
nieder, wenn man die I
kohlensaurem Natron ve

hellgelben Pulvers, von dem jedoch die Kohlensäure mit Brausen entwickelt wird, wodurch es seine Farbe verändert, welche zuletzt braun wird. Wohl ausgewaschen besteht es dann aus $\dot{Pd}\ddot{C} + 9\dot{Pd} + 10\dot{H}$. Es enthält 3,03 Proc. Kohlensäure und 12,41 Proc. Wasser.

Beim Behandeln mit Ammoniak löst sich dieses braune Pulver einem Theil nach mit brauner Farbe auf. Die Lösung gibt beim Verdunsten eine hellgelbe zerfliessliche Salzmasse, welche Kane als *kohlensaures Palladiumoxydul-Ammoniak* betrachtet. Das Ungelöste hält er für *Palladiumoxydul-Ammoniak*.

Oxalsaures Palladiumoxydul-Ammoniumoxyd.

Oxalsaures Palladiumoxydul-Ammoniumoxyd wird erhalten, wenn man Palladiumoxydul in dem Bioxalat oder Palladiumoxalat in dem neutralen Salze auflöst, oder auch wenn man oxalsaures Ammoniumoxyd mit einem Palladiumsalz vermischt, welches in Ammoniak aufgelöst worden ist, und die Lösung verdunstet. Es krystallisirt in schönen braungelben Krystallen, die entweder Nadeln oder kurze Prismen sind. Die letzteren bestehen aus $\dot{Pd}\dddot{C} + N\dot{H}^4\dddot{C} + 2\dot{H}$ (Wasser = 10,15 Proc.). Die ersteren enthalten 8 Atome oder 31,3 Proc. Wasser.

Platinsalze. Basisches Platinchlorür.

Kane hat ferner in derselben Abhandlung folgende Platinsalze beschrieben:

Basisches Platinchlorür wird erhalten, wenn man das Chlorid mit Schwefelsäure in einer Retorte bis fast zur Trockne kocht, wodurch sich viel Salzsäuregas entwickelt. Aus der rückständigen Masse löst Wasser viel schwefelsaures Platinoxyd und freie Schwefelsäure auf, während ein

schwarzes Pulver ungelöst bleibt, welches nach dem Auswaschen das basische Chlorür ist, und welches aus $Pt\text{Cl} + \dot{Pt}$ besteht, ohne Wasser. Beim Glühen gibt es Chlorgas und Sauerstoffgas und lässt Platin zurück. Es scheint sich in kaustischem Kali zu lösen. Mit kaustischem Ammoniak vereinigt es sich zu einem unlöslichen Körper, der nach dem Trocknen explodirt, wenn man ihn erhitzt. Von Salzsäure wird er mit brauner Farbe aufgelöst und er bildet damit Platinchlorür in der löslichen Modification.

Platinchlorid Ammoniak.

Platinchlorid-Ammoniak ist nicht leicht rein zu bekommen, weil Ammoniak zugleich das schwerlösliche neutrale Doppelsalz niederschlägt. Um es hervorzubringen, muss die Lösung des Chlorids mit so viel Wasser verdünnt worden sein, dass das Doppelsalz darin aufgelöst bleibt, und ausserdem muss ein verdünntes Ammoniak angewandt und dasselbe nicht im Ueberschuss zugesetzt werden. Die Verbindung ist blassgelb und besteht aus $Pt\text{Cl} + NH^3$, ohne Wasser. Sie verträgt weder langes Waschen noch Kochen ohne ihre Farbe zu verändern.

Setzt man zu einer siedenden Lösung von Platinchlorid Ammoniak im Ueberschuss und fährt man dann mit dem Sieden fort, so nimmt der Niederschlag eine eigenthümliche blassrothe Farbe an und es entsteht ein Körper, der aus 1 Atom von dem vorhergehenden und 1 Atom von dem neutralen Doppelsalze besteht $= (NH^4\text{Cl} + Pt\text{Cl}^2) + (Pt\text{Cl}^2 + NH^3) + 4\dot{H}$. In Salzsäure löst er sich ohne Farbe auf.

Das braune Pulver, in das er sich verwandelt,

ist schwierig in Menge zu erhalten, weil es sich gewöhnlich rasch nach seiner Bildung auflöst. Kane betrachtet die Zusammensetzung desselben durch die damit angestellte Analyse als nicht völlig sicher bestimmt. Wird sie nach dem Chlor, Platin, Stickstoff und Wasserstoff, welche er erhielt, berechnet, so besteht es aus $PtCl + \dot{P}t + 3NH^3 + \dot{H}$. Kane berechnet aus dem Verlust 1 Atom Sauerstoff mehr und glaubt, dass es $= NH^4Cl + 2\dot{P}tNH^3$ sein könne. Beim Behandeln mit Salzsäure löst es sich zum Theil mit gelber Farbe auf, während ein weisses schwerlösliches Pulver zurückbleibt.

Die farblose ammoniakalische Lösung, die sich bei der Auflösung des vorhergehenden braunen Pulvers bildet, setzt nichts beim Erkalten ab, aber Alkohol gibt darin einen gelbweissen Niederschlag, der nach dem Trocknen grobem Roggenmehl ähnlich ist, und welcher beim Reiben zu einem feineren Pulver fast weiss wird. Nach der Analyse scheint er, wenn er scharf getrocknet worden ist, eine Amidverbindung zu sein $= PtCl + NH^2 + \dot{H}$. Vor dem stärkeren Trocknen hat er 1 Atom Wasser mehr enthalten. Diese ungewöhnliche Verbindungsart ist sehr merkwürdig, weil sie den Paarling in der Gros'schen Base ausmacht, verbunden mit Wasser. Auch gibt sie, wenn man sie in Ammoniak löst und die Auflösung mit Säure sättigt, Salze von dieser Base.

Wenn man die vorhergehende Lösung, anstatt sie mit Alkohol in der Kälte auszufällen, heftig kocht, so dass alles freie Ammoniak ausgetrieben wird, so schlägt sich das vorhergehende Chlorür-

amid
ver;
zur T
gelrot
oder (
Wass
fleisch
dann
farbig
mit üb
+ 13
menge
+ NH
sicher
grosse
lyse n
theile
gezeigt
dem Cl
tinchlo
wie fol
1 At

1 At
a
2 At
Wiewo
Resulta
nicht d
mit die
stimmen
richtig
in 2 A
wandeln
Berzeli

Gros'schen Chlorür ungelöst zurück, und löst den andern Theil mit Farbe auf. Der Theil, welchen Salzsäure auflöst, muss also eine andere Zusammensetzung haben, als welche aus der hier gegebenen Aufstellung folgt.

Basisches Platinjodid-Ammoniak.

Wird Platinjodid mit kaustischem Ammoniak digerirt, bis es zinnoberroth geworden ist, oder vermischt man eine Lösung von Kalium-Platinjodid mit kaustischem Ammoniak, so schlägt sich derselbe rothe Körper nieder, welcher basisches Platinjodid-Ammoniak ist $= PtI^2 + \dot{P}t + 2NH^3$. Er verträgt $+ 145^0$ ohne sich zu verändern und gibt dann ein wenig neugebildetes Wasser, aber erst über $+ 176^0$ fängt er an gänzlich zerstört zu werden, er gibt dann Wasser, ein wenig Ammoniak, ein wenig freies Jod und Jodammonium.

Goldsalze. Natrium-Goldchlorür.

Meillet*) hat ein Doppelsalz von Goldchlorür mit Chlornatrium beschrieben, welches erhalten wird, wenn man ein aus einer sauren Lösung krystallisirtes Goldchlorid in Wasser auflöst und in eine Lösung von dithionigsaurem Natron tropft, wodurch trithionsaures Natron und dieses Doppelsalz gebildet werden. Man darf nicht in umgekehrter Ordnung das Natronsalz zu der Goldlösung setzen, weil sich dann Schwefelgold niederschlägt. Dasselbe geschieht, wenn man Goldchlorid im Ueberschuss zu dem Natronsalz setzt. Die Lösung wird in einem Exsiccator über gebranntem Kalk verdunstet, wobei sie Krystalle von Chlornatrium, dithionigsaurem und schwefelsaurem Natron gibt, zwischen denen feine farblose Nadeln von dem Goldsalz gebildet sind. Nach dem Ein-

*) Journ. de Pharm. et de Ch. III, 447.

trocknen liest man mit aller Sorgfalt die Krystalle von Kochsalz aus, und behandelt das Uebrige in der Kälte mit 90procentigem Alkohol, welcher das Goldsalz auflöst und die übrigen Salze zurücklässt. Die Alkohollösung wird abgegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen, bei welcher das Doppelsalz in feinen farblosen Nadeln anschiesst. Das Salz ist in Wasser unauflöslich, hat wenig Geschmack, färbt nicht die Haut und wird nicht durch Oxydulsalze von Eisen, Zinn oder Quecksilber gefällt. Meillet gibt nicht an, wie er seine Analyse ausführte, durch welche er 50,715 Gold, 11,788 Natrium und 37,497 Chlor gefunden hat. Die Metalle sind darin in dem Verhältnisse von 2Na + Au enthalten; aber der Chlorgehalt ist zu gross, um Au€l zu entsprechen. Wenn das Salz = 2Na€l + Au€l wäre, so würde es aus 56,5 Gold, 13,2 Natrium und 30,3 Chlor bestehen.

Fordos und Gélis *) betrachten das Salz als ein dithionigsaures Doppelsalz.

Basisches Antimonjodür.

Stein **) hat den gelben Körper untersucht, welcher durch Jod aus einer Lösung von Tartarus antimonialis niedergeschlagen wird. Krystallisirt wird er am besten dadurch erhalten, dass man einer concentrirten Lösung von weinsaurem Antimonoxyd-Kali zuerst ein wenig freie Weinsäure und dann eine Lösung von Jod in Alkohol beimischt, bis die Flüssigkeit nach kurzer Ruhe nicht mehr ihre Farbe verliert. Nach einigen Augenblicken schlägt sich dann die Verbindung in

*) L'Institut Nr. 508. p. 330.

**) Journ. f. prakt. Chem. XXX, 48.

goldglänzenden Krystallflittern nieder. Reibt man 1 Th. Jod und 2 Theile Tartarus antimonialis und wenig Wasser zu einem Brei zusammen, so entsteht dieselbe Verbindung in Pulverform, während das Wasser braun wird. Durch Waschen mit Wasser kann man die löslichen Salze und den Ueberschuss an Jod daraus ausziehen.

Diese gelbe Verbindung ist basisches Antimonjodür ohne Wasser. Bei der Destillation gibt sie Antimonjodür, $\overline{Sb}I^3$, welches in Gestalt eines braunen Liquidums überdestillirt und dann zu prismatischen Krystallen erstarrt, während geschmolzenes Antimonoxyd in der Retorte zurückbleibt. Bei mehreren Analysen bekam er ziemlich gut übereinstimmende Resultate, entsprechend der Formel $\overline{Sb}I^3 + 5\dddot{\overline{Sb}}$, wiewohl in einigen der Oxydgehalt ein wenig geringer ausfiel, aber niemals so niedrig, dass er $4\dddot{\overline{Sb}}$ entsprach.

Löst man Jod in der Wärme in einer Lösung von Tartarus antimonialis auf, so erhält man häufig beim Erkalten, ausser dem krystallinischen gelben Körper, unter diesem einen braunen und sehr schweren Niederschlag abgelagert, welchen Stein ebenfalls untersucht hat, aber ohne seine Versuche zu einem bestimmten Resultat zu bringen. Er enthält Antimon, Kali, Jod und Weinsäure.

Chromoxydsalze. Oxalsaure.

Berlin*) hat verschiedene Doppelsalze von oxalsauren Chromoxyd untersucht. Er hat das im vorigen Jahresberichte, S. 234, angeführte und von Malaguti hervorgebrachte Doppelsalz nicht mit zweifach-oxalsaurem Kali **) darstellen können

*) K. Vet. Acad. Handl. 1843,

**) Ueber dieses Salz führt Loevel (L'Institut, Nr. 48



reines Chromoxydhydrat zu erhalten, indem, wenn man das Chromoxyd durch Kali oder durch Ammoniak niederschlägt, der Niederschlag das Alkali in chemischer Verbindung mit dem Oxyd enthält. Der grösste Theil davon kann durch lange fortgesetztes Waschen mit warmem Wasser ausgezogen werden, aber etwas bleibt immer darin zurück. Seine Bereitungsmethode des Hydrats zu seinen Versuchen bestand darin, dass er mehrere Male umkrystallisirtes zweifach-chromsaures Kali mit Salzsäure im Ueberschuss versetzte, Alkohol hinzumischte und die Lösung bis zur Trockne einkochte. Der Rückstand wurde in Wasser aufgelöst, die Lösung mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen, der Ueberschuss davon verdunstet, der Niederschlag abfiltrirt, lange Zeit mit siedendem Wasser gewaschen, welches sich durch chromsaures Chromoxyd gelb färbte, dann wieder in concentrirter Salzsäure aufgelöst, was unter Entwickelung von ein wenig Chlor geschah, die Lösung gekocht, so lange als sie noch nach Chlor roch, von Neuem mit kaustischem Ammoniak gefällt und ausgewaschen.

Das *blaue Kalidoppelsalz* $= 3\dot{K}\ddot{C} + \ddot{Cr}\ddot{C}^3 + 6\dot{H}$ wird erhalten, wenn man zweifach oxalsaures Kali mit Chromoxydhydrat im Ueberschuss kocht, so lange sich noch etwas von diesem auflöst, oder wenn man 1 Atomgewicht (19 Theile) zweifach chromsaures Kali in 5 bis 6 Th. Wasser auflöst und die siedende Lösung mit 7 Atomgewichten (55 Th.) krystallisirter Oxalsäure in kleinen Portionen nach einander versetzt, worauf, wenn die dadurch entstandene Entwicklung von Kohlensäuregas beendet ist, 2 Atomgewichte (27 Th.) neu-



trales oxalsaures Kali hinzugesetzt werden. Aus der hinreichend concentrirten Lösung schiesst das Salz beim Erkalten an, und dieses muss dann durch Umkrystallisation gereinigt werden. Man erhält es auch durch freiwillige Verdunstung. Die Krystalle werden gewöhnlich gross und regelmässig, rhombische Prismen mit zweiseitiger Zuspitzung bildend. Die stumpfen Kanten des Prisma's sind zuweilen durch Flächen ersetzt, wodurch das Prisma sechsseitig wird. Die Krystalle sind schwarz und glänzend, aber an dünnen Kanten sind sie blau im Durchsehen. Das Salz enthält 10,98 Proc. Wasser. Beim gelinden Erhitzen fatiscirt es und zerfällt zu einem dunkelgrünen Pulver. Bei $+ 100^{\circ}$ verliert es 5 Atome oder 9,15 Proc. Wasser, während das 6te Atom zurückgehalten wird. Das Pulver der Krystalle ist grün. Bei $+ 15^{\circ}$ löst es sich in 5 Th. kalten Wassers. In Alkohol ist es unlöslich und wird dadurch aus seiner Lösung in Wasser als ein grünes Pulver niedergeschlagen. Die Lösung in Wasser wird nicht durch Ammoniak und erst im Sieden durch Kalihydrat gefällt. Sie wird nicht durch Chlorcalcium gefällt, aber sowohl durch Kalkwasser als auch durch Barytwasser. Der dadurch entstehende Niederschlag ist ein Gemenge von Chromoxydhydrat mit dem Oxalat der Erde.

Das *rothe Kalidoppelsalz*, $K\ddot{C} + \ddot{Cr}\ddot{C}^{3} + 10\dot{H}$, wurde nach der von Croft angegebenen Methode erhalten und so zusammengesetzt gefunden, wie dieser angegeben hat. Es krystallisirt in rothen, dreiseitigen Flittern oder Krusten von feinen rhomboidalen Nadeln. Es ist sehr leichtlöslich in

Wasser, bedarf von siedendem Wasser weniger
als sein gleiches Gewicht, von kaltem Wasser
erfordert es etwas mehr. Aber es krystallisirt
:ht durch Erkalten seiner Lösung, sondern nur
hrend der Verdunstung. In Alkohol ist es
t auflöslich, sondern es wird dadurch als ein
thes Krystallpulver niedergeschlagen. Die-
ederschlag nimmt nach dem Trocknen Was-
der Luft auf und fliesst dadurch zu einer
hen durchsichtigen Masse zusammen. Das
ilt 28,46 Proc. Wasser, wovon es bei
hts verliert, aber bei + 100° geht da-
'fte oder 6 Atome weg, während der
ellroth und undurchsichtig wird.

rondoppelsalz, $3\dot{N}a\ddot{C} + \ddot{C}r\ddot{C} + x\dot{H}$,
was hervorgebracht werden konnte.
echsseitigen Tafeln oder in Pris-
rhombischen System angehören.
im reflectirten Licht und schön
chsehen, verwittern schwach
den violett. Sie lösen sich
d werden daraus durch Al-
er dicker Syrup niederge-

yd-Doppelsalz, $3\dot{N}H^4\ddot{C}$
n einer aus blauen glim-
estehenden Salzmasse
n Blättern ein. Ver-
wird hellblau. Es
sser.

oppelsalz, $\dot{N}H^4\ddot{C}$
Farbe, des An-
lisalze ähnlich,

aber die Krystalle werden zuweilen glänzender, durchsichtig und granatroth. Sie fatisciren beim Erwärmen und werden hellroth. Der Wassergehalt beträgt 24,89 Proc.

Das *Kalkdoppelsalz*, $3\dot{Ca}\,\dddot{\bar{C}} + \dddot{\bar{Cr}}\,\dddot{\bar{C}} + 18\dot{\bar{H}}$, wird erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von oxalsaurem Chromoxyd mit frisch gefälltem oxalsaurem Kalk kocht, oder wenn man eine Lösung von chromsaurem Kalk im Sieden durch Oxalsäure reducirt. In dem letzteren Falle schlägt sich der oxalsaure Kalk nieder, welcher nicht von dem Doppelsalze aufgenommen wird. Die warm filtrirte Lösung setzt auf dem Boden nach einiger Ruhe ein dickes Magma von dunkel violetter Farbe ab, herrührend von der Mutterlauge. Das Magma lässt, wenn man es auf ein Filtrum nimmt und auswäscht, rosenrothe, glänzende, besonders schöne Krystallblätter zurück, die beim Trocknen zu einer rosenrothen Haut zusammensintern. Zuweilen werden kleine violettrothe Körner gebildet, die sich beim Druck in rothe Schuppen theilen. Das Salz bedarf zu seiner Auflösung mehr als 50 Theile kalten Wassers, aber es löst sich in viel weniger siedendem, und diese Lösung setzt nicht eher etwas wieder ab, als bis sie zur Syrupdicke verdunstet worden ist. Aus der Mutterlauge schlägt Alkohol ein braunes Pulver nieder, welches in Berührung mit Luft sogleich zerfliesst. Bei $+ 100^{0}$ verliert das Salz 16 Atome $= 23{,}81$ Proc. Wasser und wird hellblau.

Das *Talkerdedoppelsalz* wird erhalten, wenn man die einfachen Salze zusammen kocht und die filtrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Dann schiessen mit einander gemengte blaue

und rothe Krystalle an, die sich nicht so genau trennen liessen, dass sie untersucht werden konnten.

Das *Bleioxyddoppelsalz*, $3\dot{Pb}\bar{C} + \ddot{\bar{C}}r\bar{C} + 15\dot{H}$, schlägt sich blaugrau nieder, wenn die Lösung des entsprechenden Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd vermischt wird. Bei $+ 100^{0}$ verliert es nichts an Gewicht.

Das *Silberoxyddoppelsalz*, $3\dot{Ag}\bar{C} + \ddot{\bar{C}}r\bar{C} + 9\dot{H}$, wird erhalten, wenn man die Auflösung des blauen Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und das Gemische in Ruhe lässt, worin sich daraus eine Menge kleiner, dunkelbrauner, glänzender Krystallnadeln absetzt, die, wenn man sie in siedendem Wasser wieder auflöst, beim Erkalten mehr ausgebildet und häufig mehrere Linien lang erhalten werden. Das Salz bedarf mehr als seine 60fache Gewichtsmenge kalten Wassers zur Auflösung, aber es löst sich in weniger als seiner 20fachen Gewichtsmenge siedenden. Es verliert bei $+ 100^{0}$ nichts an Gewicht. Höher erhitzt brennt es mit schwacher Explosion ab, aber ohne dass etwas umhergeworfen wird.

Chemische Analyse. Endiometrisches Mittel.

Dupásquier *) empfiehlt als eudiometrisches Mittel ein Gemenge von 2 Th. Kalihydrat und 5 Th. krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls, die man mit Wasser vermischt und ½ Stunde lang mit der Luft in einem passenden Apparat schüttelt. Es ist unbequem, kann nur für kleinere Quantitäten angewendet werden, und erfordert eine Berechnung des Stickgas-Gehalts in dem an-

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. IX, 247.

gewandten Wasser, vor und nach der Operation, die niemals sicher ausfallen kann.

Mikrochemische Prüfung auf Stickstoff.

Lassaigne *) hat eine mikrochemische Prüfung angegeben auf einen Stickstoffgehalt in organischen Stoffen, so wie auch auf eine geringe Einmengung einer stickstoffhaltigen Substanz in einem organischen Körper, der keinen Stickstoff enthalten soll, wodurch man so geringe Quantitäten erkennen kann, dass sie nicht einmal wägbar sind. Sie besteht darin, dass man den gut getrockneten Körper, welcher untersucht werden soll, in einer Röhre mit Kalium bis zum dunklen Rothglühen erhitzt, nach dem Erkalten Wasser darauf giesst, die Lösung filtrirt und versucht, ob sie mit einer sauren Lösung von einem Eisenoxydsalz mehr oder weniger blau wird. Die geringste Spur von Albumin in einem Körnchen Zucker gibt, wenn man diesen so behandelt, eine deutliche Reaction mit Eisenoxydsalz.

Schweflige Säure als Scheidungsmittel von Körpern.

Berthier **) hat die Fälle beschrieben, wo schweflige Säure zur Scheidung von aufgelösten Oxyden angewandt werden kann. Derselbe hat schon vor längerer Zeit auf die Eigenschaft gewisser Basen aufmerksam gemacht, dass sie sich in Gestalt von Hydrat oder Carbonat in flüssiger schwefliger Säure auflösen, aber dass sie sich aus dieser Lösung, wenn man die schweflige Säure daraus durch Kochen austreibt, wieder niederschlagen, während die schwefligsauren Salze von anderen Basen nicht durch Kochen zersetzt wer-

*) Journ. de Ch. medic. IX, 201.

**) Ann. de Ch. et de Phys. VII, 74.

den. Sind Basen von beiderlei Art gemengt und werden sie in schwefliger Säure aufgelöst, so schlagen sich beim Kochen die der einen Art nieder, während die der anderen aufgelöst bleiben. Auf diese Weise hat er uns die Scheidung der Beryllerde von Thonerde, des Chromoxyds von Eisenoxyd, u.s.w. gelehrt. Seine Abhandlung enthält eine Sammlung der Fälle, wo diese Scheidungsmethode anwendbar ist. Um nicht zu weitläufig zu werden, muss ich auf seine Arbeit verweisen.

Analyse einer Lösung welche mehrere Säuren des Schwefels enthält.

Fordos und Gélis *) haben eine Methode angegeben, um in einer Salzlösung, worin ein Alkali mit mehreren Säuren vom Schwefel verbunden enthalten ist, zu bestimmen, welche Quantität von jeder Säure darin vorkommt. Sie theilen zu diesem Zweck die Lösung in 4 gleiche Theile.

Die *erste Portion* wird durch Chlorbarium ausgefällt, der Niederschlag gewaschen zuerst mit Wasser, darauf mit verdünnter Salzsäure, worin sich schwefligsaurer Baryt auflöst, dann wieder mit Wasser, und nun getrocknet und geglüht. Hierdurch erfährt man die Quantität der Schwefelsäure.

Die *zweite Portion* wird mit reiner kohlensaurer Talkerde vermischt und dann Jod hinzugesetzt mit der Vorsicht, dass man damit nicht länger fortfährt, als bis sich die Lösung zu färben anfängt. Man hat entweder mehr Jod abgewogen, als erforderlich ist, und wiegt das übriggebliebene, um die verbrauchte Quantität davon zu bestimmen, oder man hat eine Lö-

*) Ann. de Ch. et de Phys. IX, 105.

sung von Jod in Alkohol, in welcher man den Jodgehalt nach ihrem Volum kennt, und misst den verbrauchten Theil davon. Das Jod verwandelt die schweflige Säure in Schwefelsäure und sich selbst in Jodwasserstoffsäure, zu deren Sättigung die kohlensaure Talkerde eingemengt worden ist, weil sonst die Jodwasserstoffsäure die Salze der übrigen Säuren des Schwefels zersetzen würde. Die Lösung wird filtrirt und mit Chlorbarium im Ueberschuss gefällt. Von dem Gewicht des Niederschlags wird das Gewicht von dem, welches die erste Probe gegeben hatte, abgezogen. Die Schwefelsäure, welche in diesem Rest enthalten ist, ist aus der vorhanden gewesenen schwefligen Säure gebildet worden. Der Verbrauch von Jod weist dann, wenn man ihn mit der Quantität Schwefelsäure vergleicht, durch eine leichte Berechnung aus, wie viel schweflige Säure und wie viel dithionige Säure vorhanden gewesen ist. Denn wenn nicht 1 Aequivalent verbrauchtes Jod durch 1 Atom Schwefelsäure ersetzt ist, sondern mehr Jod erforderlich war, so ist dieser Ueberschuss zur Verwandlung der dithionigen Säure in Tetrathionsäure verwandt worden, und dabei entspricht 1 Aequivalent Jod 2 Atomen vorhandener dithioniger Säure.

Die *dritte Portion* wird mit nicht gewogenem Jod in hinreichender Menge versetzt, um die in der vorhergehenden Operation angeführte Veränderung zu bewirken, worauf man die Lösung, welche nun tetrathionsaures Salz enthält, mit der 100fachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt und mit Chlorgas sättigt, wodurch sich die Tetrathionsäure in Schwefelsäure verwandelt,

die man durch Chlorbarium niederschlägt, worauf das, was der Niederschlag nun mehr wiegt als das vorige Mal, die Quantität von Schwefelsäure ausweist, welche durch Oxydation der Tetrathionsäure entstanden ist. Wenn diese nun dem grösseren Verbrauch von Jod in der zweiten Portion entsprechend ausfällt, so enthielt die Flüssigkeit keine andere Tetrathionsäure, als die, welche durch die Einwirkung des Jods aus der dithonigen Säure entstanden ist, Bekommt man dagegen mehr Schwefelsäure, so ist diese dann aus in der Flüssigkeit vorhandener Tetrathionsäure entstanden.

Im Fall die Flüssigkeit Trithionsäure enthält, wird zwar das Endresultat dasselbe, aber immer mit der Unsicherheit, ob die Flüssigkeit die eine oder die andere von diesen beiden Säuren enthält, weil die Analyse wohl den Schwefel ausweist, aber nicht wie viel Sauerstoff damit verbunden gewesen ist, was aus anderen Verhältnissen geschlossen wird.

Die *vierte Portion* soll zur Bestimmung der darin vorhandenen Quantität von Dithionsäure, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{S}}$, dienen. Sie nehmen hierbei an, was wohl nicht als bestimmt angesehen werden kann, dass Chlorgas, wenn man es in eine verdünnte Lösung von dithionsaurem Kali bis zur Sättigung einleitet, in der Kälte keinen Theil davon in Schwefelsäure verwandelt, indem dadurch nur allein die Tetrathionsäure verwandelt werden kann. Aber bei diesen analytischen Versuchen wird die Flüssigkeit dadurch so sauer, dass das Chlor auch auf die freie Dithionsäure zu wirken anfängt, welche wohl kaum der oxydirenden Einwirkung dessel-

ben widersteht. Sie fügen auch hinzu, dass es wohl wenig denkbar sei, dass die Dithionsäure, wenn sie nicht absichtlich zugesetzt worden ist, mit den übrigen vorkomme.

Diese vierte Portion soll mit Kalihydrat vermischt und damit eingetrocknet werden, worauf man die trockne Masse mit rother rauchender Salpetersäure oxydirt und, nachdem der Schwefel in Säure verwandelt worden ist, diese durch Chlorbarium niederschlägt. Das, was der erhaltene schwefelsaure Baryt mehr wiegt, als der von der dritten Portion erhaltene, hat seinen Ursprung von Dithionsäure.

Besser würde es wohl sein, nach der Vermischung mit Kali chlorsaures Kali im Ueberschuss hinzuzusetzen und zu kochen, bis sich der Schwefelgehalt in Schwefelsäure verwandelt hat, die sich in dem Maasse, wie sie sich bildet, mit dem Kali vereinigt.

Es kann nicht in Abrede gestellt werden, dass diese analytische Methode, wenn sie auch schwerlich zu recht genauen Resultaten führt, doch sehr sinnreich ausgedacht worden ist.

Entdeckung kleiner Quantitäten von schwefliger Säure in Salzsäure.

Dieselben Chemiker *) geben als beste Entdeckungsmethode eines geringen Gehalts an schwefliger Säure in Salzsäure an, dass man ein wenig Zink in der Säure auflöst und das Wasserstoffgas durch eine Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd leitet (besser durch eine Lösung von Bleioxyd in kaustischem Kali), wodurch schweflige Säure und Wasser so zersetzt werden, dass sich Wasserstoffsulfid mit dem Wasserstoff-

*) Journ. de Pharm. et de Ch. III, 109.

gase entwickelt, welches dann Schwefelblei aus der Lösung niederschlägt. Die geringste Spur von schwefliger Säure gibt auf diese eine sichtbare Reaction, während dagegen die gewöhnliche Prüfung mit Zinnchlorür eine nicht so unbedeutende Quantität von schwefliger Säure erfordert, wenn sich damit eine Reaction zeigen soll.

Sulfhydrometrie.

Dupasquier *) hat eine Verbesserung an seiner Methode, die Gegenwart von Wasserstoffsulfid in Flüssigkeiten zu bestimmen (Jahresb. 1842, S. 157), bekannt gemacht, darin bestehend, dass man die Flüssigkeit mit ein wenig aufgelöster Stärke vermischt und eine Lösung von Jod in Alkohol, deren Jodgehalt bekannt ist, hinzusetzt, bis die Flüssigkeit anfängt einen Stich ins Blaue zu bekommen, worauf das hinzugefügte Volum von der Lösung den Verbrauch an Jod ausweist, aus dem dann der Gehalt an Wasserstoffsulfid berechnet wird. Aber wenn in der Flüssigkeit gleichzeitig dithionigsaures Kali enthalten ist, so absorbirt auch dieses Jod, um sich in tetrathionsaures Kali zu verwandeln. Zu diesem Zweck macht er noch eine Prüfung mit einem gleich grossen Volum von derselben Flüssigkeit, die er zuerst mit neutralem schwefelsaurem Zinkoxyd versetzt, wodurch Schwefelzink niedergeschlagen wird in Folge der Zersetzung von aufgelöstem Schwefelalkali und Wasserstoffsulfid. Dann wird filtrirt, die Jodlösung hinzugefügt und das bei beiden Versuchen verbrauchte Jod verglichen.

Die Methode mag anwendbar sein, wenn nur Spuren von Schwefelalkali und Wasserstoffsulfid

*) Journ. f. pr. Chem. XXIX, 395.

vorhanden sind, aber sie wird unrichtig, wenn die Flüssigkeit viel Wasserstoffsulfid aufgelöst enthält, weil eine entsprechende Quantität von Schwefelsäure in der Flüssigkeit frei werden muss, worauf sich die dadurch frei gemachte dithionige Säure sogleich in schweflige Säure und in Schwefel zersetzt, und dann weit mehr Jod absorbirt, als wenn sie an Alkali gebunden ist.

Alkalimetrie durch Bestimmung des Kohlensäure-Gehalts im Alkali.

Für die Industrie ist es von grosser Wichtigkeit, bestimmen zu können, wie viel kohlensaures Alkali in der Pottasche und in der Soda, so wie diese im Handel vorkommen, enthalten ist. Der durch Gay-Lussac verbesserte Alkalimeter von Decroizilliers wurde für diesen Zweck von grossem Werth und allgemein angewendet, und hat besonders auch darin einen grossen Vorzug, dass der Versuch rasch und sogleich beim Einkauf der Waare ausgeführt werden kann, indem nur die Quantität von der Prüfungs-Säure gemessen wird, welche zur Sättigung des Alkali's erforderlich ist. Die Resultate damit haben kleine Unsicherheiten, welche auf der Gegenwart von kieselsaurem und dithionigsaurem Alkali beruhen, welche dabei einen Einfluss auf die Sättigung der angewandten Säure haben, als wäre das Alkali mit Kohlensäure verbunden, aber deren Quantitäten selten über 1 Procent steigen.

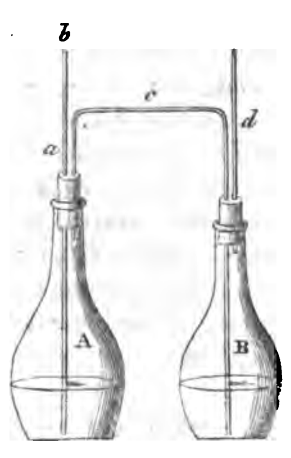
Fresenius und Will *) haben eine neue

---

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLVII. 87, und ausführlich in ihrer Schrift: Neue Verfahrungsweisen zur Prüfung der Pottasche und Soda, der Aschen, der Säuren, insbesondere des Essigs und Braunsteins, auf ihren wahren Gehalt und Handelswerth. Heidelberg, 1843. bei C. F. W. Winkler.

alkalimetrische Methode angegeben, welche sich hauptsächlich auf die Bestimmung des Gewichts der Kohlensäure gründet, die ein bestimmtes Gewicht der vorher geglühten Pottasche oder Soda entwickelt. Sie haben dazu einen einfachen und zweckmässigen Apparat ausgedacht, der sichere Resultate geben kann, als der vorhergehende, der aber wahrscheinlich dennoch niemals diesen zu verdrängen glücken wird, weil er drei verschiedene Wägungen erforderlich macht, eine für die Probe und zwei für den Apparat, während der ältere Apparat nur die Abwägung der Probe nöthig macht.

Ihr Apparat wird die folgende Figur darstellen:



A und *B* sind zwei Flaschen oder Setzkolben mit so weiten Oeffnungen, dass ein guter Kork eingesetzt werden kann, der zur Aufnahme von zwei Glasröhren Raum hat. Von den durch die Körke gehenden Röhren ist die eine gebogen und verbindet beide Flaschen, die anderen sind gerade. Die Flasche *A* kann ein wenig grösser sein, als die Flasche *B*. Die erstere kann 4 bis 5 Loth Wasser fassen, die letztere 3 bis 4 Loth. Das gerade Rohr *ba* reicht in der Flasche *A* hinunter bis fast auf den Boden und ist am oberen Ende ein wenig erweitert, so dass es mit einer Wachskugel oder einem



wird. Nach dem Erkalten wird der Apparat gewogen und nach dem Gewicht der weggegangenen Kohlensäure der Gehalt an Alkali berechnet. Diese Bestimmungsmethode der Kohlensäure scheint mir vor den bis jetzt angewandten Vorzüge zu haben.

Enthält die Probe schwefligsaures oder dithionigsaures Salz, so wird die Bildung und Entwickelung von schwefliger Säure dadurch vermieden, dass man eine hinreichende Quantität von neutralem chromsauren Kali zu der Probe in der Flasche *A* setzt, wodurch dieselben in Schwefelsäure verwandelt werden.

Wenn eine Probe von dem einen Alkali das andere Alkali eingemengt enthält, so gibt der Versuch natürlicherweise nicht an, wie viel eingemengtes Alkali dem vorwaltenden entspricht, so dass er also diese Unvollkommenheit mit der älteren Prüfung gemeinschaftlich hat.

Kaustisches Alkali ist in roher Soda zuweilen, und in der Pottasche, wenn nicht in der amerikanischen, selten enthalten. Man erkennt dasselbe leicht, wenn das Alkali durch Chlorbarium im Ueberschuss zersetzt wird. Die Flüssigkeit reagirt dann auf Curcumapapier, wenn kaustisches Alkali darin enthalten war. Ist dies der Fall, so muss eine zweite Prüfung gemacht werden, indem man ein gleiches Gewicht von der geglüheten Probe in einem gewogenen Tiegel mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak übergiesst, zur Trockne verdunstet und den Rückstand glüht. Die Gewichtszunahme weist aus, wie viel von dem Alkali kaustisch war.

Enthält die Probe kohlensaure Erden, was häufig bei der rohen Soda der Fall ist, so muss aus



der gewogenen Probe das in Wasser Auflösliche ausgezogen, die Lösung abfiltrirt und der beschriebenen Prüfung unterworfen werden.

Acidimetrie.

Derselbe kleine Apparat wird auch angewendet, um die Stärke einer Säure zu bestimmen d. h. wie viel wasserfreie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure oder Essigsäure in der Säure enthalten ist, die man prüfen will. Die Säure wird in die Flasche A eingewogen. Daneben hat man ein kurzes Proberohr, welches durch den Hals leicht in die Flasche geht, und welches oben um die Oeffnung herum mit einem Seidenfaden umbunden ist. Dieses Rohr wird mit reinem, zweifach-kohlensauren Natron, welches etwas mehr beträgt, als die eingewogene Säure sättigen kann, gefüllt, in die Flüssigkeit in A bis nahe an die Oeffnung eingesenkt und so während der Wägung des Apparats gehalten, indem man den Seidenfaden zwischen dem Kork und dem Flaschenhalse befestigt. Ist dann der Apparat gewogen, so wird der Kork gerade so geöffnet, dass das Rohr in die Flüssigkeit fällt, worauf man den Kork sogleich wieder luftdicht eindrückt. Das Kohlensäuregas geht nun durch die Schwefelsäure in die Flasche B, und wenn sich zuletzt beim Umschütteln kein Kohlensäuregas mehr entwickelt, so wird die Flasche A in ein Wasserbad gesetzt, welches $+ 50^{0}$ bis $+ 55^{0}$ warm ist, der Kork aus *b* herausgezogen, und das Kohlensäuregas durch *d* herausgesogen, bis man die herauskommende Luft als rein erkennt. Der Apparat wird nach dem Erkalten gewogen. Zwei Atomgewichte Kohlensäure entsprechen 1 Atom von der geprüften Säure.

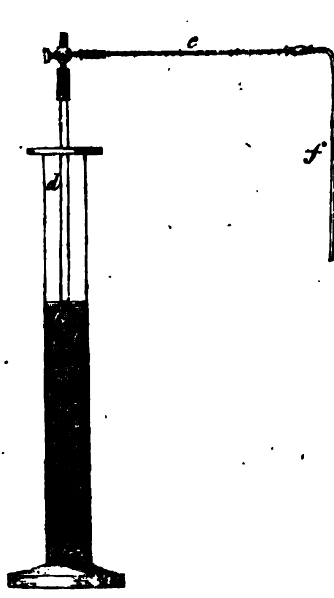
Prüfung des Braunsteins.

Dieser Apparat ist von ihnen auch zur Prüfung

des Braunsteins auf seinen Sauerstoffgehalt angewandt werden. Sie wiegen in die Flasche A einen Theil höchst fein geriebenen Braunsteins, setzen $2\frac{1}{2}$ Th. neutrales oxalsaures Kali hinzu, füllen die Flasche bis zu $\frac{1}{3}$ mit Wasser, und verfahren im Uebrigen so, wie bei einer alkalimetrischen Probe. Die Schwefelsäure löst den Braunstein auf Kosten der Oxalsäure zu schwefelsaurem Manganoxydul-Kali auf unter ruhiger Entwickelung von Kohlensäuregas, so dass die Auflösung selten $\frac{1}{4}$ Stunde lang dauert. Zwei Atomgewichte weggegangener Kohlensäure entsprechen 1 Atom von dem Braunstein weggenommenen Sauerstoffs.

Arsenikprobe. Die Berliner wissenschaftliche Deputation für das Medicinalwesen hat an der Marsh'schen Probe zur Entdeckung von Arsenik eine Vereinfachung und Verbesserung gemacht *), die mir alle anderen Modificationen an Sicherheit und Deutlichkeit des Resultats zu übertreffen scheinen. Die nebenstehende Figur zeigt die einfache Einrichtung

*) Archiv d. Pharm. XXXV, 111.



des Apparats: *a* ist ein weiteres Glasrohr oder ein enger Glascylinder von 1¼ Zoll Weite und 10 Zoll Länge, an dem unteren Ende zu einer ½ Zoll weiten Oeffnung zusammengezogen, aber von dickem Glas, dass er die erforderliche Stärke besitzt. In den oberen, ebenfalls zusammengezogenen Ende ist ein 2 Linien weites und 10 Zoll langes Glasrohr *d* festgelöthet. An dem oberen Ende dieses Rohrs wird am besten mittelst eines kurzen Kautschuckrohrs ein Hahn von Messing luftdicht befestigt, verschlossen am oberen Ende und hier mit einem rechtwinklig ausgehenden, kurzen Seitenrohr versehen, an welches ebenfalls mit Kautschuck ein enges, 8 Zoll langes, gerades Glasrohr *e* dicht angebunden werden kann, an dessen zweites Ende ein anderes, im Winkel gebogenes und herabsteigendes Rohr gebunden wird, wie *f*.

In das Rohr A werden durch die untere Oeffnung einige so lange Streifen von arsenikfreiem Zink eingeschoben, dass sie bis zu ⅔ in dem Ro[illegible] hinaufreichen und hier durch einen im Spir[illegible] wundenen Kupferdraht gehalten werden, [illegible] durch die untere Oeffnung einschiebt, [illegible] seine Federkraft festsitzt. Dieses s[illegible]

Rohr wird in einen Glascylinder gesetzt, der einen unbedeutend weiteren inwendigen Durchmesser hat, als zur leichten Aufnahme des Rohrs *a* erforderlich ist, und welcher 16 bis 18 Zoll hoch ist. In diesen Cylinder wird die saure Flüssigkeit gegossen, welche auf Arsenik geprüft werden soll, bis zu einer Höhe, dass sie, wenn das Rohr *a* damit gefüllt wird, ein oder zwei Linien über der Verbindung von *a* mit *d* steht. Dann wird der Hahn geöffnet, so dass die Flüssigkeit hineindringt und das Rohr füllt, worauf man den Hahn wieder zuschraubt. Das Zink löst sich nun auf, und die Flüssigkeit wird durch die untere Oeffnung von *a* wieder zurück in den Cylinder getrieben. Bildet sich dabei, wie es gewöhnlich der Fall ist, ein Schaum, so schüttelt man gelinde, so dass die Zinkstreifen den Schaum vernichten und niederschlagen.

Während der Zeit erhitzt man das Rohr *e* in der Mitte oder etwas näher nach dem Hahn über einer argandschen Spirituslampe bis zum Glühen, setzt dann das offene Ende des Rohrs *f* unter die Oberfläche des in einem kleinen Gefäss enthaltenen Wassers, und wenn *e* völlig glühend ist, so öffnet man den Hahn so weit, dass Gas in langsam auf einander folgenden Blasen durch das Rohr *f* in dem Wasser heraustritt. Rascher darf es nicht heraustreten, wenn sich alles Arsenik aus dem Gase bei dem Durchgange durch die glühende Stelle absetzen soll. Sobald das Rohr *a* ganz wieder gefüllt ist mit der Flüssigkeit, wird der Hahn zugeschraubt und nicht eher wieder geöffnet, als bis die Flüssigkeit von Neuem wieder herausgetrieben worden ist. In dieser Art wird der Versuch so

lange Zeit fortgesetzt, bis man glaubt, dass sich eine hinreichende Quantität von Arsenik abgesetz hat, um damit die erforderlichen Prüfungen anstellen zu können. Um das Arsenik allmälig anzusammeln, welches sich vor die glühende Stelle in dem Rohr angesetzt hat, rückt man die Flamme allmälig weiter, bis man mit der glühenden Stelle bis zur Mitte des Rohrs gekommen ist, wo man dann alles Arsenik in der Hälfte desselben hat, welche nach *f* hin liegt. Ist dann der Hahn zugeschraubt, so ist das Rohr mit Wasserstoffgas gefüllt und man kann durch Sublimation prüfen, ob der abgesetzte Körper die Flüchtigkeit des Arseniks hat, oder ob er sich nicht in gelinder Hitze sublimirt, also erfahren, ob er reines Arsenik ist oder ob ihn fremde, weniger flüchtige Körper begleiten, z. B. Antimon. Man treibt dann das Arsenik so zusammen, dass man es an einer Stelle des Rohrs angesammelt bekommt, gleichsam einen Ring im Innern des Rohrs bildend. Nachdem das Rohr erkaltet ist, wird es herausgenommen und ein neues dafür eingesetzt, mit dem nach derselben Art verfahren wird, und auf diese Weise kann man in neuen Röhren das Arsenik aufsammeln, so lange die Flüssigkeit noch Gas gibt.

Das abgenommene Glasrohr wird mit einer Feile nahe vor der Stelle abgeschnitten, wo das angesammelte Arsenik sitzt, und mit diesem Ende in ein kleines Glas gesetzt, worin rauchende Salpetersäure enthalten ist, in welcher das Arsenik mit Unterstützung von Wärme aufgelöst wird. Die erhaltene Lösung wird dann auf einem Uhrglase bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure

im Wasserbade eingetrocknet. Arseniksäure ist löslich in Wasser; Antimonsäure oder Antimonoxyd sind darin unlöslich. Die Arseniksäure gibt, wenn man sie mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd vermischt, einen ziegelrothen Niederschlag von arseniksaurem Silberoxyd. Das in einem andern Rohr gesammelte Arsenik wird nicht angewandt, sondern das Rohr an beiden Enden zugeschmolzen, und die also in dem Rohr hermetisch verwahrte Arsenikprobe den Acten beigegeben.

Ein drittes Rohr wird etwas weiter genommen, so dass, nachdem darin das Arsenik gesammelt und das Wasserstoffgas darin gegen Luft ausgewechselt worden ist, das Arsenik darin oxydirt und als arsenige Säure sublimirt werden kann, wo dann die gewöhnliche octaëdrische Form der sublimirten Krystalle mit einem Vergrösserungsglase erkannt werden kann. Ausserdem kann nachher die arsenige Säure mit ammoniakhaltigem Wasser herausgespült werden, um damit die bekannte Erkennungsprobe mit salpetersaurem Silberoxyd anzustellen. Das Verhalten des Antimons ist bekanntlich bei dieser Prüfung ganz verschieden von dem des Arseniks.

Das Zink und die Schwefelsäure, welche zu dieser Probe angewandt werden sollen, werden vorher einer ganz ähnlichen Prüfung in demselben Apparate unterworfen, wo es sich dann leicht ausweist, ob sie frei von Arsenik sind oder nicht.

Der Vortheil dieses Apparats besteht darin, dass nichts von dem Arsenikgehalt verloren geht, indem man es dadurch in seiner Gewalt hat, dem

Durchgang des Gases durch das glühende Rohr beliebig langsam zu reguliren, und man die Gasentwickelung nach Belieben unterbrechen kann, wenn die Umstände einen Aufschub erforderlich machen.

Neue Arsenikprobe von Jacquelin.

Jacquelin *) hat eine neue Arsenikprobe beschrieben, welche noch empfindlicher und zuverlässiger sein soll, als alle anderen. Sie gründet sich auf die Leichtigkeit und Vollkommenheit, womit das Arsenik im Wasserstoffgase von Goldchlorid aufgenommen wird, wodurch man es in der Flüssigkeit in Gestalt von arseniger Säure aufgelöst erhält.

Die thierische Masse, worin man einen Gehalt an Arsenik vermuthet, wird mit Wasser angerührt. Fleisch und Eingeweide werden zerschnitten und dann zerrieben in einem Mörser von Marmor mit feinem Sand, der vorher mit Salzsäure ausgekocht, gewaschen und geglüht worden ist, und wenn alles in einen dünnen Brei verwandelt ist, wird Chlorgas in die abgekühlte Masse geleitet, bis das Ungelöste gebleicht und das Gemenge bis zum folgenden Tage stehen gelassen, worauf man es auf ein Filtrum bringt und mit Wasser abwäscht, was mit Salzsäure sauer gemacht worden ist, was äusserst leicht geschieht. Das Liquidum, welches freies Chlor enthält, wird gekocht, bis dieses ausgetrieben ist, dann mit Schwefelsäure gemischt und Zink darin aufgelöst. Das dadurch sich entwickelnde Gas wird zuerst, um es mechanisch zu filtriren, durch ein mit Asbest gefülltes Rohr geleitet, darauf durch ein Lie-

*) Journ. de Ch. med. IX, 289.

big'sches Rohr, welches 6 Kugeln hat, worin eine Lösung von 0,5 Grammen Gold enthalten ist, verdünnt mit einer angemessenen Menge Wassers, für den innern Raum des Rohrs. Das Arsenik wird davon aufgenommen, während das Wasserstoffgas durchgeht. Wenn dann kein Gas mehr kommt, wird die Goldlösung herausgegossen, welche nun Arseniksäure aufgelöst enthält, wogegen sich metallisches Gold daraus abgesetzt hat; das Gold wird dann aus der Lösung durch schweflige Säure niedergeschlagen, der Ueberschuss an dieser durch Kochen wieder entfernt, und zuletzt das Arsenik aus der sauren Flüssigkeit durch Wasserstoffsulfid niedergeschlagen. Das Schwefelarsenik wird dann den gewöhnlichen Prüfungen unterworfen.

Jacquelin hat ferner gefunden, dass wenn das Gas Antimonwasserstoffgas, Schwefelwasserstoffgas oder Phosphorwasserstoffgas enthält, diese ebenfalls von der Goldlösung absorbirt werden; aber von dem Antimon löst sich nichts in der Flüssigkeit auf, sondern es ist in dem gefällten Golde in Gestalt von Antimonoxyd enthalten.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1843, S. 174, einer Angabe von Reinsch, das Arsenik auf Kupfer niederzuschlagen, was dieser Chemiker als besonders empfindlich betrachtete. Diese Methode ist von Audouard versucht worden, welcher gefunden hat, dass sie kein erkennbares Resultat gab mit einer Masse, die im Marsh'schen Apparate ganz unzweideutige Spuren von Arsenik erkennen liess.

Witting *) gibt als zuverlässige Entdeckungs-Methode von Blausäure bei einer vermutheten Vergiftung damit an, dass man die Masse mit $\frac{1}{6}$ Alkohol vermischen, und $\frac{1}{4}$ von dem Gemenge abdestilliren soll. War sie blausäurehaltig, so kommt nun an dem Destillate gewöhnlich der Geruch nach Blausäure hervor. Man setzt dann ein wenig kaustisches Kali hinzu und hierauf eine gemengte saure Lösung von Eisenchlorür und Eisenchlorid, wodurch sich Berlinerblau bildet.

Entdeckung von Blausäure in gerichtlichen Fällen.

Glaubt man, dass die Vergiftung mit Cyankalium, Cyanzink, u. s. w. geschehen sei, so muss vor der Destillation ausser dem Alkohol ein wenig Salzsäure zugesetzt werden.

Chemische Apparate. Mohr's Aspirator.

Mohr **) hat einen Aspirator beschrieben, in welchen sich der in Schweden gebräuchliche Gahn'sche Apparat zur Bereitung von Kohlensäure-Wasser mit der grössten Leichtigkeit verwandeln lässt. Durch das Loch, welches durch den Boden des Kessels geht und worin der Schwengungs-Apparat sitzt, setzt man mittelst eines dichten Korks ein gerades und so langes Glasrohr ein, dass es ein wenig über die Oberfläche des Wassers reicht, wenn dieses genau bis in das Knie des Kessels eingefüllt wird. Dieses Rohr ist unter dem Boden des Kessels in einen rechten Winkel gebogen, und dasselbe mit Kautschuck ein anderes Rohr befestigt, welches bis zu dem Apparat führt, woraus das Saugen geschehen soll. Dann wird die Glocke eingesetzt, wobei die Luft durch das oberhalb daran sitzende Rohr weggeht, und wenn

*) Archiv d. Pharm. VI, 112.

**) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLVII, 239.

die Glocke niedergesunken ist, wird dies Rohr mit einem Kork verschlossen, der Haken für das Gegengewicht in dem Oehr des Centrums der oberen Spitze der Glocke befestigt und das Gegengewicht angehängt, welches hinreicht die Glocke zu heben, welche dann, wenn sie in die Höhe gehoben wird, durch das durch den Boden des Kessels aufsteigende Rohr Luft einsaugt. Wenn die Glocke in die Höhe gehoben ist, wird der Kork herausgezogen, und dieselbe sogleich wieder niedergeschoben und verkorkt. Man regulirt das Saugen, indem man das Gegengewicht anders hängt. Dadurch kann Jeder, der diesen Apparat besitzt, ihn abwechselnd als Aspirator, wenn dieser erforderlich wird, und zum Sättigen des Wassers mit Kohlensäuregas anwenden.

Einfacher Gasbehälter und Gasmesser.

Mohr *) hat einen einfachen Gasbehälter und Gasmesser, und Rammelsberg **) eine Vereinfachung an dem Deville'schen Gasbehälter beschrieben. In beiden Beziehungen muss ich auf die davon gegebenen Beschreibungen verweisen.

Extractions-Apparat für Aether.

Eben so muss ich auch auf einen vom Reinsch ***) beschriebenen Apparat zum Extrahiren mit Aether verweisen.

Waschflasche.

Moberg †) hat eine Waschflasche beschrieben, welche leicht zu verfertigen ist für Den, welcher nicht im Glasblasen geübt ist. Man setzt in eine gewöhnliche Flasche einen Kork mit Löchern für zwei Röhren, welche beide gleich au-

*) Poggend. Ann. LIX, 139.

**) Poggend. Ann. LVIII, 169.

***) Jahrb. d. Pharmac. VI, 390.

†) Journ. f. pr. Chem. XXVIII, 169.

sserhalb des Korks endigen. Das eine, welches das Wasser ins Filtrum führt, steigt gerade herab und ist am Ende umgebogen, wie gewöhnlich. Das andere ist heberförmig und ausserhalb des Korks nach dem Boden der Flasche hin umgebogen. Wird die mit Wasser gefüllte Flasche mit dem Boden aufgehangen, so tritt das Wasser durch das herabsteigende Rohr heraus und dafür Luft durch das heberförmige hinein. Es ist nun leicht diese Röhren so einzurichten, dass die Flasche nicht zu viel Wasser auf ein Mal herauslässt. Diese Wasserflasche ist indess nicht so einfach wie die Johnston'sche, bei welcher das Rohr, durch welches die Luft eindringt, gerade ist und bis zum Boden der Flasche hinaufreicht.

Lutum.

Oenicke*) gibt folgende Vorschrift zu einem Lutum für Säuren: Man löst ein Theil Kautschuck in 2 Th. heissem Leinöl, und knetet die Lösung mit 3 Th. weissen Bolus so durch, dass daraus eine plastische Masse wird. Sie ist dann ein vortrefflicher Kitt, auf welchen Salpetersäure und Salzsäure wenig einwirken, und welcher sich ein Jahr lang hält, ohne weiter als auf der Oberfläche zu trocknen. Er wird ein wenig weicher, wenn man ihn erhitzt und ist dadurch nicht weniger dicht machend, wenn er heiss wird. Inzwischen widersteht er nicht dem Fluorkieselgas. Dafür hat er einen Kitt von Leinsamenmehl am sichersten gefunden.

---

*) Pharmac. Centralblatt. 1843. S. 351.



Mineralogie.

Mineralsystem von Scacchi.

Scacchi*) hat eine Aufstellung der Mineralien nach einer chemischen Anordnung versucht, deren Grundprincip meiner Meinung nach Aufmerksamkeit verdient und werth ist befolgt zu werden. Er theilt die Grundstoffe in 14 Gruppen, von denen eine jede die umfasst, welche sich in ihren Eigenschaften am ähnlichsten sind. Wiewohl es nicht leicht ist, ein recht gutes System von solchen Gruppen aufzustellen, so ist es ihm doch im Allgemeinen ziemlich gut gelungen, wenn auch Abänderungen hier und da mit Grund gemacht werden können. Die Gruppen sind:

1. Sauerstoff.
2. Chlor, Fluor, Brom und Jod.
3. Schwefel, Selen und Tellur.
4. Stickstoff, Phosphor, Arsenik und Antimon.
5. Kohlenstoff.
6. Kiesel und Bor.
7. Aluminium, Beryllium, Zirkonium und Chrom.
8. Molybdän, Vanadin, Wolfram und Tantal.

*) Distribuzione sistematica dei minerali, per servire alle lezioni di mineralogia nella cattedra della R. Università degli Studî. Napoli, 1842.

9. Rhodium, Cerium, Lanthan, Uran, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan.
10. Iridium, Osmium, Platin, Palladium, Zinn und Titan.
11. Gold.
12. Kupfer, Quecksilber, Zink, Cadmium, Wismuth, Silber und Blei.
13. Wasserstoff.
14. Thorium, Yttrium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Lithium, Natrium und Kalium.

Hier könnten mit Grund die Gruppen 5 und 6 eine einzige ausmachen. In der Gruppe 9 sind Rhodium, Cerium und Lanthan den übrigen ganz fremd. Rhodium gehört offenbar in die Gruppe 10. Zink und Cadmium stehen nicht gut in der zwölften Gruppe und würden vielmehr eine Gruppe für sich ausmachen. Chrom gehört nicht in die siebente, sondern in die achte Gruppe. Wismuth gehört nicht in die zwölfte, sondern in die vierte Gruppe. Thorium und Yttrium sind der vierzehnten Gruppe ganz fremd. Cerium, Lanthan, Yttrium und Thorium können eine eigne Gruppe ausmachen.

Das System verzweigt sich dann in Familien und die Ordnung der Familien beginnt mit der elektronegativsten und geht so weiter bis zur elektropositivsten. Demnach ist die erste Familie die des *Sauerstoffs*, und diese ist wiederum in 2 Genera getheilt, nämlich *a* Sauerstoff und *b* Oxyde. Das erste enthält nur eine Species, aber in dem anderen macht jedes besondere Oxyd eine Species aus. Di- und trimorphe Körper machen keine Varietäten aus, sondern besondere Species, so



dass die Titansäure nicht weniger als 3 Species ausmacht, nämlich Rutil, Brookit und Anatas. Dies ist nicht consequent mit dem Grundprincip des Systems, indem dasselbe nach der Zusammensetzung ordnet. Dimorphie und Trimorphie dürfen da nicht veranlassen, als Oxyde von verschiedenen Radicalen zu betrachten, was das Oxyd von demselben Radical ist.

Darauf folgen 4 Familien von Chlor, Fluor, Brom und Jod, die einfachen Haloidsalze derselben als Genera enthaltend. Die sechste Familie ist die des *Schwefels*, welche am besten dienen kann, um ein Beispiel von den Einzelheiten des Systems zu geben.

Erstes Genus: Schwefel.

Zweites Genus: Sulfureta.

Die darin vorhandenen Species werden in 2 Abtheilungen gebracht: a) einfache Sulfureta und b) Sulfureta, worin der Schwefel substituirt ist. Aber hier hat sich der Verfasser von der krystallographischen Classification, welche im directen Streit mit dem Grundprincip des Systems, d. h. mit der Zusammensetzung steht, verleiten lassen, dass unter den Sulfureten, worin Schwefel substituirt ist, Schwefelkies, Magnetkies, Auripigment, Schwefelantimon und Schwefelkobalt, worin keine solche Substitution stattfindet, und Arsenikeisen, worin kein Schwefel enthalten ist, aufgenommen werden.

Drittes Genus: Einfache Sulfate.

Viertes Genus: Doppelte Sulfate.

Fünftes Genus: Alaunarten.

Sechstes Genus, Sulfate von Eisenoxydul und Eisenoxyd.

Siebentes Genus: Sulfate mit Krystallwasser.
Achtes Genus: Sulfocarbonate.

Das fünfte, sechste und siebente Genus hätten hier nach dem Principe zusammengehört, indem sie alle Doppelsulfate mit Krystallwasser enthalten.

Ich setze die Darstellung dieses Systems nicht weiter fort, dessen Fundament mir sehr gut zu sein scheint, aber worin die Eintheilung in Genera und Species noch vieler und grosser Verbesserungen bedarf.

Topographische Mineralogie.

G. Leonhard d. J. hat eine den Freunden der Mineralogie willkommene Arbeit *) herausgegeben, welche die Mineralien in alphabetischer Ordnung aufnimmt, um alle die Orte der verschiedenen Theile des Erdballs anzugeben, wo ein jedes Mineral vorkommt oder einmal gefunden worden ist, und in welcher Form es sich an jedem Fundorte gezeigt hat. Ein solches Handbuch ist ein unentbehrliches Hülfsmittel für Besitzer von Mineralien-Sammlungen und für Vorsteher von Mineralien-Cabinetten.

Pyroelektrische Mineralien.

Ueber die pyroelektrischen Eigenschaften der Mineralien ist eine besonders interessante Arbeit von G. Rose und P. Riess **) ausgeführt worden, aber da sie keinen kürzeren Auszug gestattet, so muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Zusammenhang zwischen Krystallformen bei chemisch verwandten Verbindungen.

Wallmark ***) hat sich vorgesetzt, dieje-

---

*) Handwörterbuch der topographischen Mineralogie von G. Leonhard. Heidelb. 1843.

**) Poggend. Ann. LIX, 353.

***) Förhandl. vid. Skand. Naturf. 3te Möte, S. 519. Ein Recensent dieser Abhandlung hat in der Zeitschrift Frey

nigen natürlichen krystallisirten Verbindungen genauer zu untersuchen und unter sich zu vergleichen, welche unter allgemeinen Formeln, wie die bisher für isomorphe Verbindungen angewandten, zusammengefasst werden können, oder welche im Uebrigen eine gewisse Aehnlichkeit in der Zusammensetzung haben, um den möglichen Zusammenhang solcher Verbindungen in Rücksicht auf die Krystallform zu erkennen. Der Schluss, welchen er aus den Untersuchungen Anderer und aus seinen eignen über die wasserfreien Silicate, in welchen die Base nur 1 Atom Sauerstoff enthält, zieht, ist folgender: Alle dahin gehörenden Silicate, welche mit einiger Sicherheit bekannt sind, und welche er durch die allgemeine mineralogische Formel $\alpha r S^m + \beta r S^n$ (worin α, β, m, n kleine ganze Zahlen sind, r und r die einatomigen Basen und S die Kieselsäure bedeuten) repräsentirt, sind optisch zweiachsig und haben, ungeachtet einige davon in dem rhombischen und andere in dem mono- oder triklinometrischen System krystallisiren, dennoch ein constantes Verhältniss zwischen zwei Achsen, wenigstens innerhalb den gewöhnlichen Grenzen der Isomorphie. Dieses Verhältniss findet statt zwischen den beiden Nebenachsen, und ist nahe 0,92, wogegen das Verhältniss zwischen der Hauptachse

---

1844, Nr. 2, bemerkt, dass „Arsenik und Schwefel jetzt als sich einander in Mineralien ersetzend betrachtet werden können, wodurch rhombischer Schwefelkies und Misspickel zu einem Mineral zusammen fallen," aber diese Vermuthung, welche zuerst von Frankenheim in seinem System der Krystalle 1842 geäussert wurde, kann keineswegs als eine Gewissheit angenommen werden.

und der Nebenachse bedeutend variirt. Setzt man in der allgemeinen Formel nach einander die Werthe 1, 2 und 3, welche man von m und n gefunden hat, so werden 6 Combinationen erhalten, weshalb Wallmark die einatomigen Silicate in eben so viele Gruppen eintheilt, und er vertheilt in diesen die dahin gehörigen Silicate, wie folgendes Schema summarisch ausweist. a ist die Hauptachse, b und c die Nebenachsen.

Gruppen	m. n.			a : b : c
1.	1. 1.	Olivin	MgS	0,585 : 1 : 0,928
		Frischschlacke	feS	0,581 : 1 : 0,923
		Gadolinit . .	YS	0,740 : 1 : 0,920
		u. s. w.		
2.	1. 2.	Funkit	$\left.\begin{matrix}fe\\Mg\end{matrix}\right\}S+3\left\{\begin{matrix}Ca\\Mg\end{matrix}\right\}S^2$	0,511 : 1 : 0,215
3.	1. 3.	Augit . . . . u. s. w.	$\left\{\begin{matrix}arS+\beta rS^3\\MgS+CaS^3\end{matrix}\right\}$	0,540 : 1 : 0,914
4.	2. 2.			
5.	2. 3.	Hornblende	$3MgS^2+CaS^3$	0,540 : 1 : 0,919
		Aegirin. .	$2\left\{\begin{matrix}fe\\Mg\end{matrix}\right\}S^2+\left\{\begin{matrix}Na\\Mg\end{matrix}\right\}S^3$	0,587 : 1 : 0,915
		Babingtonit	$\left.\begin{matrix}fe\\Mn\end{matrix}\right\}S^2+\left.\begin{matrix}Ca\\Mg\end{matrix}\right\}S^3$	1,000 : 1 : 0,925
6.	3. 3.	Kalktrisilicat	CaS^3	unbekannt.

Der Unterschied zwischen dem grössten und niedrigsten Werth für das Achsenverhältniss $\frac{c}{b}$ steigt also nicht bis auf 2 Procent von dem Ganzen.

Er hat ferner angeführt, dass die beiden Schwefelungsstufen des Arseniks, die er unter der gemeinschaftlichen chemischen Formel $As^m S^n$ zusammenfasst, auch *ein* gemeinschaftliches Achsenverhältniss haben. Bei dem *Realgar* As S, welcher dem monoklinometrischen System angehört, ist nämlich dieses Achsen-Verhältniss = 0,674, und bei dem *Auripigment*, A^2S^3, welches in das rhom-

bische System gehört, $= 0,677$, welche Zahlen als gleiche angesehen werden können. $\frac{3}{8}$ von dem einen Achsen-Verhältniss bei dem mit As^2S^3 isomorphen Sb^2S^3 ist $= 0,675$.

Als ein Beispiel von dem, was nach seiner Meinung auf die Wahrscheinlichkeit hindeutet, in Zukunft a priori die Krystallform bestimmen zu können, welche zwei in chemischen Proportionen zusammenkrystallisirende Verbindungen annehmen, bemerkt er zuletzt, dass sich das eine Achsen-Verhältniss bei dem *rhombischen Schwefelkies* FeS^2, $= 1,192$, so wie beim *Arsenikeisen* $FeAs^2 = 2,081$, beim *Mispickel* wiederfinde, welcher eine Verbindung von beiden ist oder $FeS^2 + FeAs^2$ und welcher gleichwie diese dem rhombischen System angehört, indem das eine Achsen-Verhältniss desselben $= 1,189$ und das andere dreidoppelte Achsen-Verhältniss $= 2,028$ ist.

Neue Mineralien. Cuban.

Breithaupt *) hat unter dem Namen *Cuban* ein Kupfererz von Cuba beschrieben, welches nach London gesandt worden war, um eine Probe-Schmelzung damit vorzunehmen, und welches, ausser 19 Proc. Kupfer, Eisen und Schwefel enthalten soll. Es hat Metallglanz und eine weisse bis messinggelbe Farbe; häufig ist es messinggelb angelaufen. Gibt durch Reiben ein schwarzes Pulver. Lässt sich ziemlich deutlich hexaedrisch theilen, wurde aber im Uebrigen nicht krystallisirt erhalten. In anderer Richtung hat es einen flachmuschligen, bis unebenen Bruch. Ist hart wie Flussspath, spröde. Specif. Gewicht $= 4,026$ bis $4,042$. Beim Rösten in einem Rohr

*) Pogg. Ann. LIX, 353.

gibt es schweflige Säure, aber keine Spur von Arsenik. Vor dem Löthrohr auf Kohle schmilzt es leicht und augenblicklich. Von Salpetersäure wird es leicht zersetzt.

Periklas.

Scacchi *) hat ein neues, sehr interessantes Mineral, krystallisirte wasserfreie Talkerde entdeckt, welches er in Bezug auf die Leichtigkeit, womit es sich nach den Theilungsflächen spalten lässt, *Periklas* genannt hat.

Dasselbe kommt in Kalkblöcken auf Monte Somma vor, und wird von Olivin und erdförmiger kohlensaurer Talkerde begleitet. Es ist in regulären Octaëdern angeschossen, durchsichtig und hat eine grüne Farbe, ganz ähnlich dem Bouteillenglas. Specif. Gewicht = 3,75. Hart fast wie Feldspath. Vor dem Löthrohr unveränderlich und unschmelzbar. Im Stück lösst es sich nicht in Säuren, aber zu Pulver gerieben wird es vollkommen aufgelöst, ohne das geringste Zeichen von Brausen. Es enthält auch keine Mineralsäure, auch kein Fluor. Die grüne Farbe rührt von Eisenoxydul her, und scheint eine Folge davon zu sein, dass dieses Oxydul isomorph mit der Talkerde ist, woher sie beide zusammen krystallisirt sind. Scacchi fand es aus 91 Procent Talkerde und 9 Proc. Eisenoxydul zusammengesetzt, und Damour **), welcher ebenfalls dieses Mineral analysirte, erhielt bei zwei Analysen:

	1	2
Talkerde	92,57	91,18
Eisenoxyd	6,91	6,30
Unlösliches	0,86	2,10.

*) Annal. des Mines, 4me Serie. III, 369.

**) Daselbst 381.

Als eine gewogene Portion des Minerals in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand geglüht wurde, so zeigte es sich, dass 100 Theile 0,69 an Gewicht zugenommen hatten, was ausweist, dass sich das Eisen als Oxydul darin befindet.

Spadait.

v. Kobell *) hat ein neues Mineral von Capo di Bove beschrieben und untersucht, welches er *Spadait* nennt, *Medicis de Spada* zu Ehren, von dem er es erhalten hatte. Dieses Mineral bildet kleine, derbe, dichte Massen, die mit Wollastonit durchwachsen sind.

Sein Bruch ist unvollkommen muschlig und splittrig, die Farbe röthlich bis fleischroth, der Strich weiss. Es ist durchsichtig, wenig glänzend und schimmernd, fettartig. Härte = 2,5. Fühlt sich zart an und schmilzt vor dem Löthrohre zu einem emailleartigen Glas. Im Kolben giebt es Wasser von brenzlichem Geruch, aber nicht alkalisch. Durch Glühen wird es grünlich.

Es löst sich in Salzsäure mit Zurücklassung von gelatinöser Kieselerde, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

		Sauerstoffgehalt		
Kieselerde	56,00		= 29,90	12
Talkerde	30,67	11,86	= 12,01	5
Eisenoxydul	0,66	0,15		
Thonerde	0,66			
Wasser	0,34		= 10,03	4

v. Kobell giebt die Formel $MAq^4 + 4MS^3$ und stellt folgende interessante Vergleichung zwischen bekannten Verbindungen von kieselsaurer Talkerde mit Talkerdehydrat auf:

*) Journ. f. prakt. Chem. XXX, 467.

Pikrosmin	$2MS^2$	$+ Aq.$
Pikrophyll	$3MS^2$	$+ 2Aq.$
Aphrodit	MS^2	$+ 3Aq.$
Villarsit	$4MS$	$+ Aq.$
Dermatin	Ma^2S^5	$+ 4Aq$ (?).
Meerschaum	MS^3	$+ 2Aq.$
Nemalit	MS	$+ 2MAq.$
Serpentin	$2MS^2$	$+ MAq$?
Hydrophit	$2MS^2$	$+ MAq^5$
Antigorit	$3MS^2$	$+ MAq.$
Chrysotil*)	$3MS^2$	$+ MAq^5$
Schillerspath	$4MS^2$	$+ MAq^4$
Spadait	$4MS^3$	$+ MAq^4$

Neue Olivinart.

Scacchi**) gibt an, dass er unter den Olivinarten in den Kalkblöcken auf Monte Somma eine sehr hellgelbe Olivinart gefunden habe, von derselben Krystallform wie die gewöhnliche, aber von geringerer Härte und von sammetartigem Glanz auf den Krystallflächen, so wie auch von einer weit grösseren Leichtlöslichkeit in Säuren. Er hat diesen Olivin analysirt und aus $CS + MS$ zusammengesetzt gefunden.

Tenorit.

Semmola***) hat ein neues Mineral beschrieben und dasselbe *Tenorit* genannt, Herrn Tenore zu Ehren, dem Präsidenten der neapolitanischen Academie der Wissenschaften. Es ist

*) Schillender Asbest von Reichenstein, welcher, da er nicht zu dem gehört, was im Allgemeinen unter Asbest verstanden wird, seinen Namen von χρυσος, Gold, und τιλος, Drath, erhalten hat.

**) Ann. des Mines, 4me Serie. III, 380.

***) Opere minori di Giovanni Semmola. Napoli, Batelli et C:o. 1841. p. 45.

reines krystallisirtes Kupferoxyd und findet sic[h] nicht selten an den kleineren Krater-Oeffnungen am Vesuv, worunter er besonders den von dem Jahr[e] 1760 erwähnt. Es ist in langen, stahlgrauen bis schwarzen, metallisch glänzenden, sechsseitigen Blättern angeschossen, welche 1 bis 10 Millimeter im Durchmesser haben. Zuweilen sind diese Blätter auch dreiseitig, und meistens haben sie unregelmässige Formen. Beim Zerreiben wird das Pulver gerne schuppig, aber zuletzt fein und schwarz. Es löst sich ohne Brausen in Säuren und verhält sich vor dem Löthrohre wie reines Kupferoxyd.

Bunsen *) hat ein aus Südamerika herstammendes, früher unbekanntes und noch nicht benanntes Mineral untersucht, welches in schönen Bipyramidal-Dodecaedern von 1 Zoll Länge vorkommt. Dieses Mineral hat eine sehr ungewöhnliche Zusammensetzung; es besteht aus Fluorcalcium, verbunden mit Cer- und Lanthanoxyd, so wie mit ein wenig von dem Hydrat dieser Oxyde. Die Formel ist, wenn *Ce* Cerium und Lanthan mit einer Spur Didym bedeutet $= {}^{2}CaF + 8\dot{Ce}\ddot{C} + \dot{Ce}\dot{H}^{2}$.

Ottrelit.

Descloizeau **) hat ein neues Mineral, welches im Uebergangs-Thonschiefer bei Ottrez, einem kleinen Dorfe nicht weit von Stavelot an der Grenze zwischen den Provinzen Luxemburg und Lüttich, vorkommt, beschrieben und Damour hat dasselbe analysirt. Es kommt in dem Schiefer sehr reichlich vor und ist *Ottrelit* genannt

*) Privatim mitgetheilt.

**) Ann. des Mines. 4me Serie. II, 357.

worden. Es bildet krystallinische Blätter von 1 bis 2 Millimeter im Durchmesser und höchstens von der Dicke eines halben Millimeters. Sie sitzen fest in dem Schiefer und es war nicht möglich, die Krystallform genau zu bestimmen, welche der eines sechsseitigen Prisma's anzugehören scheint. Die Farbe ist schwarzgrau ins Grünliche. Das Pulver ist blassgrün gefärbt. Es hat einen einzigen Durchgang, welcher glänzend ist, aber etwas wellenförmig; in anderer Richtung ist der Bruch matt, uneben und etwas körnig. Specif. Gewicht = 4,40. Ritzt schwierig Glas. Schmilzt schwierig vor dem Löthrohre auf Kohle zu einer schwarzen Kugel, die vom Magnet gezogen wird. Gibt mit Soda und mit Borax eine Reaction auf Mangan. Es besteht nach Damour's Analyse aus:

		Sauerstoffgehalt		
Kieselerde	43,34		= 22,51	4
Thonerde	24,63	—	= 11,50	2
Eisenoxydul	16,72	— 3,80	— = 5,63	1
Manganoxydul	8,18	— 1,83		
Wasser	5,66		= 5,03	1

$$= \left.\begin{matrix} f \\ mn \end{matrix}\right\} S^2 + 2AS + Aq.$$

Sismondin. B. de Lom hat zu S. Marcel ein Mineral gefunden, welches von Delesse *) beschrieben und analysirt worden ist. Dem Mineralogen Sismonda zu Ehren hat er es *Sismondin* genannt. Es kommt in einem Chloritschiefer mit gewöhnlichen rothen Granaten und Titaneisen vor. Es ist dunkelgrün, hat vielen Glanz und natürliche leichte Durchgänge, deren Flächen spiegelnd sind.

*) Ann. de Ch. et de Phys. IX, 385.

Es ist spröde, leicht zu Pulver zu zerreiben, dessen Farbe graugrün ist. Es wirkt nicht auf den Magnet, ritzt Glas und hat 3,565 specif. Gewicht. Beim Glühen in einem Rohr gibt es Wasser aus, schmilzt nicht vor dem Löthrohre, wird aber tombackbraun. Löst sich schwierig in Phosphorsalz, besser in Borax, und mit einer Reaction auf Eisen. Mit Soda gibt es ein trübes Glas. Lässt sich durch Kochen mit starker Salzsäure zersetzen. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	24,1	Sauerstoffgehalt =	12,5	9
Thonerde	43,2	=	20,2	15
Eisenoxydul	23,8	=	5,4	4
Titanoxyd	Spur			
Wasser	7,6	=	6,8	5
	98,7			

Dies gibt die Formel $4fS + 5A^3S + 5Aq$, aber das Verhältniss von 4 : 5 ist nicht recht wahrscheinlich. Delesse gibt die Formel $f^4S^9 + 5A^3Aq$. Wie man dies auch wendet, so wird es doch nicht recht annehmbar.

Puckkinit.

Wagner *) hat unter dem Namen *Puckkinit* ein neues Mineral von Neyyoroudiansk beschrieben. Es ist selten regelmässig krystallisirt und bildet dann sechsseitige Prismen, ist durchsichtig, gelb oder rothgelb, zuweilen hyacinthroth, hat Glasglanz bis Fettglanz, einen unebenen Bruch, 3,066 specif. Gewicht und eine Härte = 6,7. Die Farbe des Pulvers ist blass olivengrün. Es ist pyroëlektrisch. Vor dem Löthrohre schwillt es auf und zerfällt, aber es schmilzt nicht. Das

*) Neapol. Vet. Akad. Rendiento. 1842. Nr. 3. p. 122.

Pulver davon löst sich unvollkommen in Säuren, aber ist es geglüht worden, so löst es sich vollkommen. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

		Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	38,885	= 20,198	3
Thonerde	18,850	9,727	2
Eisenoxyd	16,340	5,000	
Manganoxyd	0,260	0,058	
Kalkerde	16,000	4,494	1
Talkerde	6,100	2,399	
Natron	1,670	0,427	
Lithion	0,460	0,253	

Werden die alkalischen Basen gemeinschaftlich mit *r* bezeichnet, so ist die Formel $rS + 2AS$, und es scheint also ein Epidot zu sein, worin die Kalkerde durch Talkerde und ein wenig Alkali, und Thonerde durch ein wenig Eisenoxyd substituirt worden sind.

Leonhardit.

Blum*) hat ein neues Mineral beschrieben und dasselbe *Leonhardit* genannt, zu Ehren des berühmten Mineralogen Leonhard. Es kommt in grosser Menge in Klüften und Drusenhöhlen in einer trachitischen Gebirgsart bei Schemnitz in Ungarn vor, und ist selbst häufig in die Gebirgsart selbst eingewachsen. Es ist krystallisirt und hat die Form eines schiefen rhombischen Prisma's, oft sind kleinere Krystalle mit einem grossen zusammengewachsen. Die Seitenflächen, welche parallel mit der Hauptachse sind, sind gestreift. Es kommt auch in krystallinischen stänglichen und körnigen Massen vor. Es hat Durchgänge, die parallel mit den Seitenflächen sind,

*) Poggend. Ann. LIX, 336, 339.

und ist leicht in dünne Blätter zu spalten, welche Perlmutterglanz haben. Der Querbruch ist uneben mit Glasglanz. Specif. Gewicht = 2,25 Härte = 3 bis 3,5. Die Farbe ist weiss, zuweilen sich ins Gelbe ziehend, selten in Braun. Es ist ein wasserhaltiges Mineral, welches in der Luft zerfällt, wie Laumonit, wenn man es nicht mit Gummiwasser überstreicht. Vor dem Löthrohre blättert es sich ab, bläht sich auf und schmilzt zu einer weissen Email. Das Mineral ist von Delffs analysirt worden, der es zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kieselerde	56,41	11	56,128
Thonerde	22,81	4	22,980
Kalkerde	9,48	3	9,251
Wasser	11,30	12	11,641

$= 3\dot{C}a\,\dddot{S}i + 4\ddot{\ddot{A}}l\,\dddot{S}i + 12\dot{\dot{H}}$, oder in einer mineralogischen Formel $CS^3 + 4AS^2 + 4Aq$. Wegen der Aehnlichkeit dieses Minerals in Betreff der Verwitterung mit dem Laumonit stellte Delffs auch eine Analyse dieses Minerals an, und er fand dafür die Zusammensetzung bestätigt, welche schon Dufrénoy **) angegeben hatte, nämlich $CS^2 + 3AS^2 + 4Aq$. Delffs Analyse gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kieselsäure	51,17	8	54,53
Thonerde	21,23	3	21,49
Talkerde	12,43	3	11,92
Wasser	15.17	12	15,06

$= \dot{C}a^3\,\dddot{S}i^2 + 3\ddot{\ddot{A}}l\,\dddot{S}i^2 + 12\dot{\dot{H}}$. Die verschiedene

---

*) Ann. des Mines. 1835. VIII, 536.

Zusammensetzung dieser beiden Mineralien ist also gut ausgemittelt.

Neuer Zeolith aus N. Amerika.

Beck*) hat in den Trapp-Gebirgsarten vom Gebirge Hill in New Jersey eine Zeolithart gefunden, deren Eigenschaften und Zusammensetzung sie als neu auszeichnen. Sie kommt im Grünstein vor, Gangtrümmer bildend von 1 Zoll Breite bis zu der eines Papierblatts. Sie besteht aus feinen schneeweissen, seideglänzenden, durchsichtigen Nadeln, dicht zusammensitzend und von mehreren Mittelpunkten ausgehend, so wie zusammengewebt von der einen Gruppe zu der anderen. Zuweilen sind die Nadeln parallel. Sie trennen sich leicht beim Ausbrechen und sind äusserst spitz, etwas zähe und beim Reiben in einem Mörser dem Asbest ähnlich. Specif. Gewicht = 2,836. Härte ungefähr 3. Schmilzt leicht vor dem Löthrohre mit schwachem Aufblähen zu einem weissen Email. Löst sich und gelatinirt mit Salzsäure. Das Mineral wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	54,60	Sauerstoffgehalt	= 28,39	10
Kalkerde	33,65	— 9,53	= 12,16	4
Talkerde	6,80	— 6,63		
Eisenoxyd u. Thonerde	0,50			
Wasser	0,50		2,84	1,

$= 2\left.\begin{matrix}C\\M\end{matrix}\right\} S^3 + Aq$. Aber dies ist wahrscheinlich nicht die richtige Formel, sondern es wird wahrscheinlich dieses Mineral ausgemacht von $MS^2 + CS^2$ mit oder ohne Wasser, gemengt mit wasserhaltigem CS^3. Beck hat dasselbe *Stellit* genannt,

*) Silliman's American Journ. XLIV, 54.

in der Vermuthung, dass es dasselbe Mineral sei, welches Thomson unter diesem Namen beschrieben hat (Jahresb. 1838, Tab. S. 204). Aber dies enthält 6 Proc. Kieselsäure weniger, weniger Kalk, 5 Proc. Thonerde und doppelt so viel Wasser.

Wöhlerit.

Scheerer*) hat ein neues Mineral im Zirkonsyenit von den Inseln des Langesund-Fjords in der Nachbarschaft von Brevig beschrieben, welches er Wöhler zu Ehren *Wöhlerit* genannt hat. Es kommt theils in eckigen Körnern vor und theils in unregelmässigen Prismen oder Tafeln, mit Andeutungen zu Durchgängen. Die Farbe ist gelb bis harzbraun, häufig mit graulicheren Flecken. Es gibt ein gelbweisses Pulver, ist schwach durchscheinend, ungefähr wie Zirkon. Glasglanz auf den Krystallflächen, Harzglanz auf den Bruchflächen. Die Bruchfläche muschelig, zuweilen splittrig oder körnig. Specif. Gewicht = 3,41. Härte zwischen Apatit und Feldspath. Schmilzt vor dem Löthrohre im guten Feuer zu einem gelblichen Glas. Gibt mit Flüssen Reactionen auf Eisen und Mangan. Wird in Pulverform durch Salzsäure unter Beihülfe von Wärme zersetzt. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure .	30,62
Tantalsäure .	14,47
Zirkonerde .	15,17
Eisenoxyd .	2,12
Manganoxydul	1,55
Kalkerde . .	26,19
Natron . . .	7,78
Talkerde . .	0,40
Wasser . .	0,24
	98,54.

*) Poggend. Ann. LIX, 327.

Es enthält eine Spur Zinnoxyd. Scheerer versuchte dafür folgende Formel: $\ddot{Z}r^3 \dddot{T}a + 5(\dot{C}a^3 \dddot{S}i + \dot{N}a \dddot{S}i)$. Wird nach dieser Formel eine Berechnung gemacht, mit Vernachlässigung dessen, was als unwesentlich angesehen werden kann, so erhält man

	Gefunden.	Berechnet.
Kieselsäure . .	30,62	30,22
Tantalsäure . .	14,47	13,66
Zirkonerde . .	17,64	17,91
Kalkerde . .	26,19	27,97
Natron . .	9,73	10,24

Die Zirkonerde in der letzteren gefundenen Zahl ist hier jedoch höher als in dem oben stehenden analytischen Resultat. Die Analyse dieses Minerals hat verschiedene schwierige Probleme zu lösen dargeboten; die Scheidung der Kieselsäure und Tantalsäure geschah sehr leicht durch Fluorwasserstoffsäure, worin sie sich auflösen. Dann wurde Schwefelsäure zugesetzt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand geglüht, worauf dann nur Tantalsäure zurückblieb.

Aber die Tantalsäure, welche sich mit den Basen in der Säure auflöste, war weit schwieri- zu scheiden, und sie erforderte viele Umwege, in Betreff welcher ich auf die werthvolle Abhandlung verweisen muss.

Erythrit. A. Thomson*) hat nicht weniger als 8 neue Mineralien beschrieben und analysirt, von denen es dahin gestellt bleiben muss, ob sie bei der Untersuchung von Anderen als neu und so zusammengesetzt gefunden werden, wie er angegeben hat. Er hat seine ihm eigenthümliche Weise, Formeln

*) Phil. Mag. XXII, 188.

für Mineralien zu machen, die ich in dem Folgenden nicht anführe, sondern ich will, so gut es sich machen lässt, aus seinen Resultaten gewöhnliche Formeln berechnen.

1. *Erythrit* kommt reichlich in Kilpatrick Hills und in einem Mandelstein auf der südlichen Seite von Clyde in der Nachbarschaft von Bishoptown vor. Er ist fleischroth, wovon der Name abgeleitet ist, nicht krystallisirt, dicht im Bruch, von 2,541 specif. Gewicht. Härte wie Feldspath. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure . .	67,90
Thonerde . .	18,00
Eisenoxyd . .	2,70
Kalkerde . .	1,00
Talkerde . .	3,25
Kali	7,50
Wasser . . .	1,00
	101,35.

Er ist ein Feldspath, worin ungefähr die Hälfte vom Kali durch Talkerde und durch ein wenig Kalkerde ersetzt ist, und kann als ein Gemenge von $CS^3 + 3AS^3$ mit $MS^3 + 3AS^3$ und $KS^3 + 3AS^3$ angesehen werden, die beiden letzten ungefähr zu einer gleichen Atomen-Anzahl.

2. *Perthit* scheint von Perth in Ober-Canada herzustammen. Wird von zusammen gewebten, weissen, vierseitigen, rechtwinkligen Prismen ausgemacht, welche Glasglanz haben und 2,586 specif. Gewicht. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Perthit.

Kieselsäure . .	76,00
Thonerde . .	11,75
Talkerde . . .	11,00
Eisenoxydul . .	0,23
Wasser . . .	0,65
	99,63.

Daraus wird nothdürftig $MS^6 + AS^3$. Die Thonerde ist im geringen Ueberschuss vorhanden. Aber Thonerde und Talkerde sind schwierig genau zu scheiden.

Peristerit. *Peristerit* rührt von demselben Ort, wie der vorhergehende, her, ist amorph, braunroth und irisirt, hauptsächlich mit blauer Farbe. In Bezug darauf ist der Name gebildet worden, von περιστερά, Taube, weil es dem Farbenspiel eines Taubenhalses ähnlich ist. Er hat Glasglanz und eine unvollkommne blättrige Textur. Specif. Gewicht = 2,568. Härte geringer als die des Feldspaths, ungefähr 3,75. Vor dem Löthrohre wird er weiss, ohne zu schmelzen. Mit Soda gibt er ein grünes Glas und von Borax wird er ohne Farbe aufgelöst. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	72,35
Thonerde	7,60
Kali	15,06
Kalkerde	1,35
Talkerde	1,00
Eisen und Manganoxyd	1,25
Feuchtigkeit	0,50
	99,11.

$$= \left.\begin{matrix} K \\ C \\ K \end{matrix}\right\} S^3 + AS^3.$$

Silicit. 4. *Silicit*, aus einer basaltischen Gebirgsart in der Grafschaft Antrim, hat den Namen von seiner Aehnlichkeit mit Quarz. Die Farbe ist weiss mit einem Stich ins Gelbe. Er hat eine blättrige Textur, flachmuscheligen Bruch, Glasglanz, 2,666 specif. Gewicht und Härte wie Quarz. Schmilzt vor dem Löthrohre mit Sod zu einer farblosen Kugel. Besteht aus:

Kieselsäure . .	54,80
Thonerde . . .	28,40
Eisenoxydul . .	4,00
Kalkerde . . .	12,40
Wasser	0,64

Er ist offenbar ein Labrador, worin der geringe Alkaligehalt gegen Eisenoxyd ausgewechselt ist, und gibt ganz die Formel des Labradors.

Gymnit.

5. *Gymnit* stammt von den nackten westlichen Hügeln von Baltimore her. Der Name, hergeleitet von γυμνος, nackt, hat Bezug auf die Nacktheit der Hügel. Er ist amorph, schmutzig orangegelb, am dünnen Kanten durchscheinend, hat Harzglanz, ist schwierig zu zerschlagen. Specif. Gewicht = 2,2165. Ist weicher als Feldspath. Wird braun in der Löthrohrflamme, schmilzt mit Soda zu einer weissen, trüben Masse, mit Borax zu einem farblosen Glas, und bekommt mit salpetersaurem Kobaltoxyd im starken Glühen eine rosenrothe Farbe. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	40,16
Talkerde	36,00
Thonerde und Eisenoxyd	1,16
Kalkerde	0,80
Wasser	21,16
	99,72.

$= MS^3 + 2M\ Aq^2$. Er ist also ein neues Glied in der S. 282 angeführten Reihe.

Baltimorit.

6. *Baltimorit*, aus der Gegend von Baltimore, besteht aus zusammenliegenden, seideglänzenden, graugrünen Nadeln, ganz ähnlich dem Asbest Ist undurchsichtig, aber an dünnen Kanten durchscheinend, etwas weicher als Kalkspath. Wird

braun in der Löthrohrflamme, ohne zu schmelzen; gibt mit Soda eine Schlacke und mit Borax ein klares Glas. Besteht aus:

Kieselsäure . .	40,95
Talkerde . . .	35,70
Eisenoxydul . .	10,05
Thonerde . . .	1,50
Wasser . . .	12,60
	99,80.

$$2\left\{\begin{matrix}M^2\\f^2\end{matrix}\right\} S^3 + 3Aq.$$

Basischer Natron-Alaun.

7. *Basischer Natron-Alaun*, aus dem südlichen Theil von Peru, bildet weiche, seideglänzende, zusammengelegte Fasern von weisser Farbe, hier und da mit rothgelben Flecken. Schmeckt wie Alaun. Specif. Gewicht = 1,584. Ist löslich in Wasser. Besteht aus:

Schwefelsaurem Natron	6,50
Thonerde	22,55
Schwefelsäure . .	32,95
Wasser	39,20
	101,20.

$$= 2\dot{N}a\,\dddot{S} + 3\ddot{A}l\,\dddot{S}^2 + 10\dot{H}.$$

Acadiolit.

8. *Acadiolit*, von Neu-Schottland, hat eine gelbe Farbe und ist im Uebrigen dem Chabasit so vollkommen ähnlich, dass er leicht dafür genommen werden kann. Specif. Gewicht = 2,0202. Zusammensetzung:

Kieselsäure . .	52,4
Thonerde . . .	12,4
Kalkerde . . .	11,6
Eisenoxyd . .	2,4
Wasser . . .	21,6

$= CS^3 + 2\left.\begin{matrix}A\\F\end{matrix}\right\} S^3 + 6Aq.$ Die Formel für den

Chabasit ist $= CS^3 + 3AS^3 + 6Aq.$, der Acadiolit hat also ein AS^3 weniger.

Ein Mineral von Killpatrick Hills, welches er der grünen Farbe wegen *Praselit* genannt hat, ist offenbar ein mechanisches Gemenge von mehreren wasserhaltigen Silicaten von Talkerde, Kalkerde, Eisenoxyd-Oxydul und Thonerde.

Bekannte Mineralien. a) Nicht oxydirte. Lagerstätte des Diamants in anstehendem Gestein.

Lamonosoff*) hat der französischen Academie der Wissenschaften angezeigt, dass Diamanten in anstehendem Gestein, in dem sogenannten Itacolumit in Brasilien, auf dem linken Ufer des Corsego des Rois, auf Serra da Grammagoa, 43 port. Meilen nördlich von der Stadt Tijucco oder Diamantina vorkommen. Man hat daselbst schon seit mehreren Jahren Diamante gewonnen, indem man das Gestein mit Schiesspulver sprengt, pocht und auswäscht. Man hatte Gelegenheit, einige Diamante, welche Lomonosoff mitgebracht hatte, zu untersuchen, die fest in dem Muttergestein sassen und welche unzweifelhaft als Diamante erkannt wurden. Bei derselben Gelegenheit wurde ein schwarzes Mineral vorgezeigt, welches Diard von Borneo mitgebracht hatte, und welches härter war als Diamant. Auf Veranlassung der Academie wurde es bei einem geschickten Steinschleifer zu schleifen versucht, der aber nach einer 24stündigen Arbeit, wobei sein Rad sehr gelitten hatte, nicht vermochte, eine einzige der Spitzen, womit die Oberfläche des Minerals bedeckt ist, abzunutzen. Dumas äusserte die Vermuthung, dass es ein sogenannter *Diamant de nature* sei, worunter man

Schwarzer Diamant.

*) Ann. de Ch. et de Phys. VII, 241.

die runden, trüben Diamanten ohne Durchgänge versteht, welche pulverisirt zum Schleifen des Diamants angewendet werden. Aber diese sind nicht schwarz und es würde ein sehr interessanter Umstand sein, wenn dieses Mineral ein Diamant gewesen wäre, der noch die Undurchsichtigkeit und schwarze Farbe der Kohle beibehalten hätte.

Brewster*) hat ein optisches Phänomen an einem zum Mikroskop geschliffenen Diamanten beschrieben, welcher von dem dadurch gesehenen Gegenstande drei Bilder gab, was nach seiner Untersuchung davon abhängt, dass der geschliffene Diamant aus einer grossen Menge von Krystall-Individuen zusammengesetzt ist, deren ungleiche relative Lage die Ursache der unregelmässigen Strahlenbrechung war.

Gediegenes Blei.

Austin**) hat gediegenes Blei in kohleführendem Kalkstein in der Nachbarschaft von Kenmar in der Grafschaft Kerry in Irland, und in derselben Gebirgsart in der Nachbarschaft von Bristol in England gefunden. Es kommt in Spalten und kleinen Höhlungen vor, oft in sehr dünner Schicht, wurde aber an dem letzteren Orte in eine halbe Unze schweren Stücken gefunden.

Schwefelnickel-Eisen.

Scheerer***) hat eine Verbindung von Schwefeleisen mit Schwefelnickel untersucht, die wohl als eine neue Mineralspecies angesehen werden kann, und welche mit Kupferkies in einem Hornblende-Gang in der Gegend von Lillehammer in

*) Poggend. Ann. LVIII, 450.
**) Phil. Mag. XXII, 234.
***) Pogg. Ann. LVIII, 315.

Norwegen vorkommt. Bildet broncefarbige krystallinische Massen mit Durchgängen, die parallel mit den Flächen eines regelmässigen Octaëders sind. Hat schwachen Metallglanz und feinkörnigen, etwas muschligen Bruch. Specif. Gewicht = 4,60. Härte mit der des Magnetkieses gleich. Das Mineral wird nicht von Magnet gezogen, gibt vor dem Löthrohre die Reactionen des Eisens, aber in Flüssen aufgelöst wird die Perle schwarz durch reducirtes Nickel. Besteht aus:

Schwefel . .	36,45
Eisen . . .	42,70
Nickel . . .	18,35
Kupfer . . .	1,16
	98,66.

Wird das Schwefelkupfer als unwesentlich betrachtet, so ist es $2\acute{Fe} + \acute{Ni}$.

Plakodin.

Plattner*) hat den Plakodin von Müsen (Jahresb. 1843, S. 190) untersucht und zusammengesetzt gefunden aus:

Arsenik . .	39,707
Nickel . .	57,044
Kobalt . .	0,910
Kupfer . .	0,862
Schwefel . .	0,617
	99,140.

$= Ni^4 As$ oder $\overline{Ni}^2 \overline{As}$. Ein solches Arseniknickel besteht in 100 Theilen aus 38,866 Theilen Arsenik 61,134 Th. Nickel.

Zinkhaltiger Bleiglanz.

Lerch**) hat zwei Bleiglanze von Przibram

*) Poggend. Ann. LVIII, p. 283.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV, 325.

analysirt, die beide krystallisirt waren, und frei von allen entdeckbaren Spuren von eingemengter Blende, ½ bis 1 Linie lange Hexaëder bildend, die ter sich parallel waren, und zusammengesetzt nden wurden aus:

	A	B
Blei . .	81,80	83,64
Zink . .	3,59	2,18
Schwefel	14,41	14,41
	99,97	99,80.

chnete A zu $\dot{Z}n + 8\dot{P}b$ u. B zu $\dot{Z}n + 12\dot{P}b$.
) *) hat ein Quecksilberhaltiges Fahlerz be Guglielmo im Val di Castello in sirt. Es ist schwarz und gibt einen trich, ist derb, ohne Merkmahle her Textur. Specif. Gewicht = usammengesetzt gefunden aus:

27,47	$\dddot{S}b$	37,748
6,05	$\dot{Z}n$	9,068
1,89	$\dot{F}e$	3,042
,70	$\dot{H}g$	3,123
30	$\dot{C}u$	44,897
	$\dot{A}g$	0,378

n Eisen, Quecksilber hol $\dot{R}$ vereinigt, so $+ 2(\dot{C}u \dddot{S}b + 3\dot{C}u)$.
natürliche Verbin-

).

dungen von Schwefelkupfer und Schwefelsilber entdeckt, sowohl bei Catemo als auch bei S. Pedro. Sie sind amorph, stahlgrau, etwas ins Blaue ziehend, von unebenem feinkörnigen, zuweilen blättrigen Bruch. Sie lassen sich mit einem Messer schneiden, und nehmen durch Reiben Politur an, aber sie haben nicht immer überall eine gleichartige Mischung. Sie kommen in Feldspath-Gängen vor, zusammen mit ein wenig Bleiglanz, schwarzem Kupferoxyd, kohlensaurem und kieselsauren Kupferoxyd. Folgende sind die Resultate seiner Analysen:

	S. Pedro.	Catemo.	Dto.	Dto.	S. Pedro.
Kupfer	75,51	63,98	60,58	53,94	53,38
Silber	2,96	12,08	16,58	24,04	28,79
Eisen	0,74	2,53	2,31	2,09	—
Schwefel	20,79	21,41	20,53	19,95	17,83

Diese Doppelsulfurete haben eine Eigenschaft, die sich weder bei dem Kupferglanz, noch beim Schwefelsilber findet, nämlich, dass sie fein pulverisirt und mit starker Salzsäure gekocht Schwefelstoffwassergas entwickeln, während Kupferchlorur aufgelöst wird, was fortdauert, bis ein schwarzes Pulver noch übrig ist, worauf neue Säure nicht mehr einwirkt. Dieser Rückstand ist Ću + Ág.

Arsenikkupfer.

Domeyko *) hat ferner Arsenikkupfer im Calabazo-Gebirge in Coquimbo und in der Silbergrube San Antonio im Dep. Copiapo gefunden. Am ersten Orte bearbeitete man seit 1840 Gänge, welche gediegenes Silber und Kupferoxyd führten, die aber, als man tiefer kam, anstatt derselben, Arsenikkupfer in Trümmern von höchstens 3

*) Ann. des Mines, 4me Serie. III, 5.

Linien Mächtigkeit enthielten, so dass die Arbeit aufgegeben wurde, als man daraus kein Silber mehr gewinnen konnte.

Das Arsenikkupfer ist weiss, metallisch glänzend, mit einem undeutlichen Stich ins Gelbe, amorph, spröde, von körnigem Bruch, und wird in der Luft allmälig gelb und irisirend. Verändert sich nicht beim Glühen in einen verschlossenen Gefässe, und löst sich nicht im Mindesten in Salzsäure. Schmilzt vor dem Löthrohre leicht und riecht stark nach Arsenik. Das von Calabazo ist ganz rein und besteht aus 71,65 Th. Kupfer und 28,36 Th. Arsenik = $Cu^5 As$.

Bei San Antonio kommt dieselbe Verbindung vor, aber gemengt mit ein wenig Kupferkies. Die Analyse gab:

Kupfer	. .	61,93
Arsenik	. .	20,39
Eisen	. .	0,46
Schwefel	.	3,39
Gebirgsart	.	12,39
		98,56.

Eine Art Kupferglanz von demselben Orte wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kupfer	. .	45,40
Eisen	. .	9,24
Zink	. .	0,99
Silber	. .	0,30
Schwefel	.	24,25
Arsenik	. .	12,30
Antimon	.	6,14
Gebirgsart	.	0,92

v. Kobell*) hat gefunden, dass wenn man ein Stück Kupferkies auf eine Zinkplatte in einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd legt, dasselbe in wenigen Minuten mit einem violetten Schimmer anläuft, und sich einige Augenblicke nachher mit reducirtem Kupfer bedeckt. Nimmt man es nach dem ersten Anlaufen heraus, so verändert es nach dem Abwaschen und Trocknen seine Farbe nach einigen Stunden in Roth, glänzendes Blau usw. Mit kupferfreiem Schwefelkies findet dies nicht statt, aber der Magnetkies läuft eben so schnell an, wie Kupferkies. Das Angelaufene wird durch Ammoniak weggenommen, aber nicht durch Salzsäure. v. Kobell scheint zu vermuthen, dass eine Oxydhaut die Ursache des Phänomens sei, was mit der Wirkung des Ammoniaks übereinstimmt, aber nicht mit der von der Salzsäure, auch nicht mit dem elektrischem Zustande, worin sich der Kupferkies befindet. Eher wäre eine Verwandlung von $\dot{C}u\dot{F}e$ in $\dot{C}u\dot{F}e^2$ zu vermuthen.

Leichte Unterscheidung des Kupferkieses vom Schwefelkies.

Heintz**) hat unter H. Rose's Leitung die färbenden Stoffe im Feuerstein, Carneol und Amethyst untersucht. Der fein geriebene *Feuerstein* wurde mit Kupferoxyd gemengt und in einem Strom von reiner Luft in einem gewöhnlichen Apparate für organische Analysen oxydirt, wobei Wasser und Kohlensäure aufgefangen und gewogen wurden. Der Feuerstein vom Jura gab von 30 Grammen = 0,011 Fr. Kohlensäure und Wasser. Der Feuerstein von Rügen bei einem Ver-

b) *Oxydirte Mineralien.* Färbender Stoff im Feuerstein, Carneol und Amethyst.

*) Journ. f. prakt. Chem. XXX, 471.

**) Poggend. Ann. LX, 519.

suche 0,073 Kohlensäure und 0,331 Wasser, und bei einem zweiten 0,0802 Kohlensäure und 0,3895 Wasser, entsprechend bei dem ersten 0,066 Proc. Kohlenstoff und 1,103 Proc. Wasser, und bei dem zweiten 0,083 Proc. Kohlenstoff und 1,298 Proc. Wasser. Heintz scheint nicht meine Versuche über die Zusammensetzung des Feuersteins (K. V. Acad. Handl. 1840, p. 85) gekannt zu haben, so wie auch nicht die von mir angewandte Methode, den kohlehaltigen Körper für sich zu erhalten, welcher, da er in Fluorwasserstoffsäure auflöslich ist, und sich daraus beim Verdunsten der Säure absetzt, eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu sein scheint.

Die Farbe des *Carneols* rührt von keinem organischen Bestandtheil darin her. Er gab keine Kohlensäure, und 0,391 Proc. Wasser. Aber bei der Analyse wurden darin ausser Kieselsäure folgende fremde Stoffe gefunden:

Eisenoxyd	.	0,050	Procent.
Thonerde	.	0,081	—
Talkerde	.	0,028	—
Kali	. . .	0,0043	—
Natron	. .	0,075	—

Von denen die rothe Farbe nur dem Eisenoxyd zugeschrieben werden kann.

Amethyst (brasilianischer) enthält ebenfalls keinen Kohlenstoff, und ausser Kieselsäure folgende fremde Stoffe:

Eisenoxyd	0,0197	Procent.
Kalkerde	0,0236	—
Talkerde	0,0133	—
Natron	0,0418	—

Bei den Versuchen zur Entdeckung von Mangan darin zeigte sich zwar, dass Spuren davon mit genauer Noth entdeckt werden konnten, die aber so geringe waren, dass der Niederschlag, welcher von etwas mehr als 30 Grammen beim Zersetzen mit Fluorwasserstoffsäure, nach dem Niederschlagen des Eisenoxyds mit bernsteinsaurem Ammoniak, durch Ammoniumsulfhydrat erhalten werden konnte, und der von einem Rückhalt an Eisen schwarz war, beim Glühen mit kohlesaurem Natron auf einem Platinblech ein kaum deutliches Zeichen von Grün gab. Er zieht daraus den Schluss, dass das Färbende im Amethyst nicht von Mangan abgeleitet werden kann, und dass es am wahrscheinlichsten ist, dass er seine Farbe von einer Verbindung der Eisensäure mit Natron habe. Bekanntlich verschwindet die Farbe des Amethysts beim Glühen, aber derselbe behält einen schwachen Stich ins Gelbliche, welches Eisenoxyd anzudeuten scheint.

Braunstein.

Scheffler*) hat den Braunstein von Ilmenau analysirt und hat gefunden im:

	Pyrolusit:	Psilomelan:	Wad:
Manganoxyd-Oxydul	87,0	83,3	71,5
Sauerstoff	11,6	9,8	7,1
Wasser	5,8	4,3	9,8
Eisenoxyd . . .	1,3	0,3	1,0
Baryt	1,2	5,8	8,1
Kalk	0,3	1,8	—
Thonerde	0,3	2,1	—
Kieselsäure . . .	0,8	1,7	2,5

Bei einer Analyse des Pyrolusits wurden bis zu 9,7 Baryterde erhalten.

*) Archiv d. Pharm. XXXV, 260.

Uranpecherz. **Rammelsberg***) hat das Uranpecherz aus der Grube Tanne zu Joachimsthal analysirt. Dasselbe war aus dem reineren ausgesucht, und kohlensaurer Kalk und Eisenoxydul, welche darin eingemengt vorkommen, waren daraus mit einer sehr verdünnten Salzsäure ausgezogen worden, ehe die Analyse damit angestellt wurde. Er fand darin:

Uranoxyd-Oxydul	79,148
Kieselsäure	5,301
Kalkerde	2,808
Talkerde	0,457
Blei	6,204
Eisen	3,033
Wismuth mit Spuren von Kupfer und Blei	0,648
Arsenik	1,126
Wasser	0,362
	99,087.

Von Vanadin wurde keine Spur erhalten. Die Kieselsäure bleibt gelatinirt zurück, sie ist also in dem Mineral als kieselsaures Salz enthalten, wahrscheinlich in Verbindung mit Kalkerde und Eisenoxyd-Oxydul, ungefähr wie im Lievrit. Da kein Schwefel gefunden wurde, so dürfte das Blei mit Arsenik verbunden sein. Die relativen Quantitäten entsprechen ziemlich gut $Pb^2 As$.

Dasselbe Mineral von Joachimsthal ist auch von **Ebelmen****) analysirt worden, dessen Analyse wesentlich von der vorhergehenden abweicht, wahrscheinlich aus dem Grunde, weil das Mineral von verschiedenen Stellen in der Grube eine wirklich verschiedene Mischung hat.

*) Poggend. Ann. LIX, 35.

**) Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 498.

Er fand, dass das pulverisirte Mineral beim Behandeln mit Salzsäure zuerst Kohlensäuregas und dann im Sieden Schwefelwasserstoffgas gibt; und dass es sich in starker Salzsäure mit Zurücklassung von gelatinirter Kieselsäure auflöst, die vollkommen in Kali auflöslich ist. Wenn das Mineralpulver in einem Strom von trocknem Chlorgas geglüht wurde, so gab es keine Spur von Chlorarsenik, Chlorantimon oder Chlorwismuth. Die Analyse scheint sehr gut ausgeführt worden zu sein, und sie enthält Verschiedenes, was Aufmerksamkeit verdient. Das Wasser wurde durch gelindes Glühen in Stickgas (in Luft, die über glühendes Kupfer geleitet worden war) bestimmt, das Uranoxyd wurde von anderen, mit ihm in Ammoniak löslichen oder dadurch nicht gefällten Oxyden durch einen Zusatz von Ammoniumsulfhydrat gereinigt, wodurch die anderen Metalle, aber nicht das Uranoxyd, gefällt wurden; Blei und Schwefel fanden sich in dem Mineral in dem Verhältnisse, welches zur Bildung von Schwefelblei erforderlich ist. Das Kohlensäuregas wurde in Barytwasser aufgefangen und nach dem Gewicht des kohlensauren Baryts bestimmt. Er fand:

Schwarzes Uranoxyd	75,23
Schwefelblei . . .	4,82
Kieselsäure . . .	3,48
Kalkerde	5,24
Talkerde	2,07
Natron	0,25
Eisenoxydul . . .	3,10
Manganoxydul . .	0,82
Kohlensäure . . .	3,32
Wasser	1,85
	100,18.

Eine krummschalige Masse, bedeckt mit einem schmutzig gelben Ueberzug, der sich auch ins Innere hineinzieht. Gibt ein schwarzbraunes Pulver. Specif. Gewicht = 2,648 bis 2,660.

	A.	B.	C.
Wasser	13,862	6,796	6,943
Eisenoxyd	75,287	26,645	18,933
Manganoxyd	1,813	8,846	13,303
Kobaltoxyd	Spur	Spur	0,261
Thonerde	2,492	1,618	1,157
			Chlor 0,368
Quellsatzsäure, Kalkerde und Talkerde	1,542	1,720	1,642
Unlösliches in Säuren	5,004	54,375	53,393
			Chlor 0,368.

Diese unter Redtenbachers Leitung ausgeführten Analysen sind Nachträge zu der Analyse desselben von dem bekannten manganhaltigen Bohnenerz von Iwan, (Jahresb. 1844, S. 297), und weisen alle den früher nicht bemerkten Bestandtheil Kobaltoxyd nach.

Das Verhältniss zwischen Wasser und Eisenoxyd, Manganoxyd und Thonerde ist in allen = $\ddot{R}^2\dot{H}^3$.

Chrysoberyll. Damour *) hat den Chrysoberyll von Haddam analysirt und darin gefunden.

Thonerde . .	75,26
Beryllerde . .	18,46
Eisenoxyd . .	4,03
Sand . . .	1,45
	99,20

= $\ddot{Be}\,\ddot{Al}^3$, wenn der Eisengehalt vernachlässigt wird (Jahresb. 1844, S. 281.)

Meerschaum. v. Kobell **) hat den Meerschaum von Theben in Griechenland analysirt und darin gefunden:

*) Ann. de Ch. et de Phys. VII, 173.

**) Journ. für pract. Ch. XXVIII, 432.

Kieselsäure	48,00
Talkerde	20,06
Eisenoxyd mit einer Spur von Thonerde	12,40
Wasser	19,60.

v. Kobell betrachtet ihn als ein Gemenge von $MS^3 + 2Aq$. mit Eisenoxydhydrat, und glaubt, dass der Meerschaum 2 Atome, aber nicht nach Lychnell's Analyse nur 1 Atom Wasser enthalte. Dabei kann erinnert werden, dass der Unterschied zwischen Lychnell's und dem gewöhnlich angegebenen Wassergehalt darin liegt, dass er den Meerschaum im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknete, und dass dieses Mineral ein poröser Körper ist, welcher viel hygroscopisches Wasser aus der Luft condensirt.

Saponit von Marocco.

Damour*) hat den Saponit von Marocco analysirt. Er ist eine Handelswaare in Algier, weil er von den Eingebornen beim Baden angewandt wird. Er soll in Marocco in einem Gebirge gebrochen werden, welches Jebel Zalaph heisst und zwischen Ferz und Chelulıl liegt.

Er ist chocoladebraun, amorph, lässt sich mit einem Messer schneiden, ganz so wie Seife. Quillt in Wasser auf und wird dann gleichsam blättrig. Wird er mit Wasser angerührt, so schlämmt er sich darin zu der feinsten mechanischen Vertheilung auf. Vor dem Löthrohre gibt er in dünnen Kanten ein weisses Email. In einem Glasrohr brennt er sich schwarz, und gibt ein Wasser aus, welches Lackmuspapier röthet und Chlorbarium fällt.

Die leichte Suspendirung dieses Minerals in

*) Ann. de Ch. et de Phys. VII, 316.

Wasser hängt davon ab, dass es 2,786 Procent löslicher Salze enthält, welche, wenn sie sich auflösen, das Unlösliche auf's Feinste zertheilt zurücklassen. Diese Salze sind schwefelsaures Kali = 0,6 und schwefelsaure Talkerde = 2,156. Diese Salze enthalten jedoch in dem Mineral Krystallwasser, so dass dieses durch Auslaugen 5,33 Procent verliert. Damour fand ein wenig mehr Schwefelsäure, als die Basen sättigen können und einen kleinen Verlust. Dies rührt ohne Zweifel davon her, dass das Salz auch ein wenig Ammoniak enthält. Das ausgelaugte Mineral wurde durch Salzsäure zersetzt, nachdem es im luftleeren Raume getrocknet worden war, und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure . .	55,00
Talkerde . . .	28,00
Eisenoxyd . .	1,40
Thonerde . .	1,20
Kalkerde . . .	1,01
Kali	0,52
Wasser . . .	10,35
Sand	1,50
	98,98.

Es ist also hauptsächlich $MS^5 + Aq$.

Thonerdesilicate.

A. Erdmann*) hat einige Thonerdesilicate analysirt, welche ich hier mit seiner Analyse vom Bamlit (Jahresb. 1843, S. 196) zusammenstelle, als eine Fortsetzung von den im vorigen Jahresbericht S. 278 angeführten Verhandlungen über die Thonerdesilicate.

*) K. Vet. Acad. Handl. 1842, p. 19.

Namen :	Kieselsäure.	Thonerde.	Eisenoxyd.	Manganoxyd.	Kalkerde.	Härte.	Specif. Gewicht.	Mineralogische Formel.	Chemische Formel.
Bamlit	56,90	40,73	1,04	—	1,04	6,5	2,984	A^2S^3	$\dddot{\overline{Al}}\,\dddot{Si}^5 + \dddot{\overline{Al}}$
Andalusit, Lisenser Alp	39,99	58,60	0,72	0,83	—	7,5	3,154	A^4S^3	$\dddot{\overline{Al}}\,\dddot{Si}^5 + 3\dddot{\overline{Al}}$
Fibrolit, Chester N. A.	40,05	58,88	0,74	—	—	7,5	3,239	A^4S^3	$\dddot{\overline{Al}}\,\dddot{Si}^5 + 3\dddot{\overline{Al}}$
Cyanit, Tyrol	37,36	62,09	0,71	—	Spur	7,5	3,661	A^5S^2	$2\dddot{\overline{Al}}\,\dddot{Si}^5 + 7\dddot{\overline{Al}}$
Cyanit, Röräs	34,40	61,86	0,52	—	$\dot{C}u$ 0,19	7,5	3,124	A^5S^2	$2\dddot{\overline{Al}}\,\dddot{Si}^5 + 7\dddot{\overline{Al}}$

Wird hier noch der Agalmatholit hinzugefügt, welcher nach Lychnell AS^3, d. h. neutrale kieselsaure Thonerde ist, und der Xenolit, welcher nach Komonen $AS = \ddot{A}l\,\dddot{S}i^3 + 2\ddot{A}l$ ist, so hat man ausser dem neutralen Silicat, Verbindungen von diesem mit 1, 2 und 3 Atomen Thonerde, und über die letztere hinaus eine noch basischere Verbindung, worin 2 Atome neutrales Salz mit 7 Atomen Thonerde verbunden sind.

Cerit. Herrman*) hat den Cerit analysirt und darin gefunden:

Kohlensäure . .	4,62
Kieselsäure . .	16,06
Ceroxydul . . .	26,55
Lanthanoxyd . .	33,38
Wasser . . .	9,10
Thonerde . . .	1,68
Eisenoxyd . .	3,53
Kalk	3,56
Manganoxyd . .	0,27
Kupferoxyd . .	Spur
	98,75.

Er hat nicht angeführt, dass er darin Yttererde oder Kobaltoxyd gefunden habe, die doch vor ihm darin entdeckt worden sind. Dass er kein Didym darin fand, rührt davon her, dass er die Angaben darüber als einen Irrthum betrachtet (Vgl. S. 116). Aus dieser Analyse berechnet er die Formel $\dot{C}e^3\dddot{S}i^2 + \dot{L}^3\ddot{C} + 6\dot{H}$, und um diese Formel herauszubringen, nimmt er alle diejenigen Bestandtheile weg, welche nach dem Wasser folgen, und unter diesen 3½ Procent kaustische Kalkerde, welche,

*) Journ. f. prakt. Chem. XXX, 193.

ungeachtet sie die stärkste von allen Basen darin ist, dennoch nicht mit irgend einem elektronegativen Körper verbunden wäre. Dies kann als ein Beispiel angesehen werden, wie Formeln nicht gemacht werden sollen.

Smaragd von Finnland

Moberg*) hat den Smaragd von Somero und von Tammela analysirt und darin gefunden:

	S.	T.
Kieselsäure . .	67,359	66,615
Beryllerde . .	12,747	12,749
Thonerde . .	16,465	16,514
Eisenoxyd . . .	1,497	3,026
Tantalsäure .	0,280	0,102

$= GS^2 + AS^2$.

Melilit und Humboldtilit.

Damour**) hat den Melilit und den Humboldtilit analysirt und sie dadurch als einerlei Mineral erkannt.

Der *Melilit* kommt in der basaltischen Gebirgsart vom Capo di Bove eingewachsen und theils lose in kleinen, körnigen, schmutzig gelben Krystallen angeschossen vor, selten von 3 Millimeter im Durchmesser. Die Krystalle sind entweder gerade Prismen mit quadratischer Basis oder regulär achtseitig. Sie finden sich ausserdem sehr allgemein in den Basalten um Rom.

Der *Humboldtilit* kommt in Höhlungen der Lava vom Vesuv vor und hat dieselbe Krystallform. Sie wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Melilit.	Humboldtilit.
Kieselsäure .	39,27	40,69
Kalkerde . .	32,47	31,81
Talkerde . .	6,44	5,75
Kali . . .	1,46	0,36

*) Acta Soc. Sc. Fennicae, II, 71.

**) L'Institut, No. 518. p. 406.

	Melilit.	Humboldtilit.
Natron . .	1,95	4,43
Eisenoxyd .	10,17	10,88
Thonerde .	6,42	4,43

Wenn der Sauerstoffgehalt der einatomigen Basen, so wie der des Eisenoxyds und der Thonerde vereinigt werden, so ergibt es sich, dass die ersteren doppelt so viel Sauerstoff enthalten, als die letzteren, und dass der Sauerstoff der Kieselsäure mit dem der Basen gleich gross ist. Wenn dann r die einatomigen Basen und R die dreiatomigen Basen bedeuten, so entsteht die Formel $= 2rS + RS$, welche zu den selteneren Verbindungsweisen gehört. Die Analyse weist aus, dass beide einerlei Mineral sind, und Damour schlägt vor, für sie den gemeinschaftlichen Namen Humboldtilit zu gebrauchen.

Diallag.

v. Kobell*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass unter den Mineralien, welche Diallag genannt worden sind, theils solche vorkommen, welche vor dem Löthrohre nicht schmelzen, theils solche, die fast eben so leicht, wie Almandin, schmelzen, und dass diese Verschiedenheit es wohl nöthig macht, unter ihnen einen Unterschied zu machen.

Er hat den schmelzbaren Diallag von Grossarl im Salzburgischen untersucht und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselerde .	50,20	Sauerstoffgehalt =	26,08	27,85
Thonerde . .	3,80	—	1,77	
Kalkerde . .	20,26	—	5,69	13,94
Talkerde . .	16,40	—	6,34	
Eisenoxydul	8,10	—	1,91	
Manganoxydul	Spur	—		
	99,06.			

*) Journ. f. pract. Chem. XXX, 472.

Dieses Mineral ist also $\left.\begin{matrix}M\\C\\f\end{matrix}\right\} S^3$, wenn man annimmt, dass die Thonerde darin Kieselsäure ersetzt. Dagegen sind die unschmelzbaren MS^2 oder $\left.\begin{matrix}M\\f\end{matrix}\right\} S^3$.

Kalkharmatom.

Ich führte im Jahresbericht 1838, S. 213 Köhler's Analysen der Baryt- und Kalkharmatome an, woraus folgte, dass beide, ungeachtet der Aehnlichkeit ihrer Krystallform, nicht einerlei Zusammensetzungsformel haben. Um dieses Verhalten weiter zu erforschen, hat Connell*) den Kalkharmotom von Giants Causeway, auch Phillipsit genannt, analysirt. Er bildete regelmässige, durchsichtige Krystalle, welche 2,17 specif. Gewicht hatten; er war zusammengesetzt aus:

Kieselsäure	47,35	Sauerstoffgehalt		= 24,83	8
Thonerde	21,80	—		10,18	3
Kalkerde	4,85		1,36		
Kali	5,55		0,94	= 3,24	1
Natron	3,70		0,94		
Wasser	16,96			= 15,07	$4\frac{1}{2}$,

$= 2 \left.\begin{matrix}C\\K\\N\end{matrix}\right\} S^2 + 6AS^2 + 9Aq$. Dieses Mineral ist früher nicht analysirt gewesen, und in keiner von den bis jetzt untersuchten Harmotomarten ist Natron als Bestandtheil angegeben worden. Köhler gab die Formel $\left.\begin{matrix}C\\K\end{matrix}\right\} S^2 + 4AS^2 + 6Aq$. Inzwischen vergleicht man die Analysen der Kalkharmotome, so stimmen die Zahlen so nahe überein, dass es scheinen will, als wäre ein Natrongehalt in dem Kali übersehen worden, in welchem

*) Edinb. Phil. Journ. XXXV, 375.

Orthit. H. Rose*) hat einen Orthit von Hitterö untersucht und darin Beryllerde gefunden, aber wahrscheinlich war dieser Orthit nur ein Gemenge von Orthit mit Gadolinit, gleichwie der sogenannte sich aufblähende Gadolinit von Ytterby (Jahresb. 1838, S. 221).

Gadolinit. Derselbe hat das specif. Gewicht einer grossen Menge von Gadoliniten **) von Ytterby bestimmt und dasselbe zwischen 4,097 und 4,226 variirend gefunden. Wenn der Gadolinit durch Glühen gelb geworden war, so war das specif. Gewicht=4,286 bis 4,456, aber immer so, dass die leichteren auch nach dem Glühen das geringere specif. Gewicht hatten.

Chlorhaltiger Lithionglimmer. Stein ***) hat eine Glimmerart von Altenberg im sächs. Erzgebirge analysirt, die in der Struve'schen Fabrik künstlicher Mineralwasser zur Gewinnung des Lithions angewendet wird. Sie enthält einen organischen Körper, welcher die Salze schwärzt und sehr beschwerlich wegzuschaffen ist. Dies gab Veranlassung, ihn durch Alkohol daraus auszuziehen. Eine kleine Portion davon wurde daraus auch auf diese Weise ausgezogen, aber der Alkohol hatte ausserdem auch ein Salz aufgelöst, welches als Chlorlithium erkannt wurde. Die Analyse des Minerals gab folgende Zusammensetzung dafür:

---

*) Poggend. Ann. LIX, 103.

**) Das. LIX, 481.

***) Journ. f. prakt. Chem. XXVIII, 295.

Kieselsäure	47,01	
Eisenoxyd	14,34	oder Oxydul = 12,569
Thonerde	20,35	
Manganoxydul	1,53	
Kali	9,62	
Lithion	4,33	
Fluor	1,43	
Chlor	0,40	
Glühverlust	1,53	
	100,54.	

Chromhaltiger Glimmer.

Schafhäutl*) hat eine chromhaltige Glimmerart von Schwarzenstein in Tyrol analysirt und 5,9 Proc. Chromoxyd und im Uebrigen dieselben Bestandtheile darin gefunden, wiewohl in etwas verschiedenen Verhältnissen, die im vorigen Jahresbericht, S. 228 angeführt worden sind.

Nephrit.

Er hat ferner verschiedentlich bearbeiteten Nephrit von unbekanntem Fundorte analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	58,880
Thonerde	1,564
Kalkerde	22,387
Talkerde	12,151
Eisenoxyd	2,811
Manganoxyd	0,828
Kali	0,800
Wasser	0,268

Porcellanspath.

Derselbe hat auch den Porcellanspath analysirt und darin gefunden:

Kieselsäure	49,200
Thonerde	27,300
Kalkerde	15,480
Natron	4,527
Kali	1,227
Chlor	0,924
Wasser	1,200
	99,200.

*) Ann. d. Chem. u. Pharmac. XLVI, 325.

Ausserdem hat er blauen Flussspath, sogenannten Stinkfluss, von Welserdorff in der Ober-Pfalz analysirt. Er stellt sich vor durch seine Versuche bewiesen zu haben, dass das Riechende, was in diesem Flussspath vorkommt und was dessen Namen veranlasste, aus chloriger Säure (?), und einem aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zusammengesetzten Körper bestehe.

Sphen. Fuchs *) hat den Sphen nach einer neuen, ihm eigenthümlichen Methode analysirt. Das Mineral wurde mit 3 Theilen Kali geglüht, die geglühete Masse mit Wasser ausgelaugt und die dem Kali folgende Kieselerde bestimmt. Das in Wasser Unlösliche wurde in starker Salzsäure aufgelöst und in einer angefüllten und verschlossenen Flasche 6 Tage lang in einer Temperatur von + 20° bis + 40° mit blanken gewogenen Kupferstreifen, welche durch die Flüssigkeit ganz hindurchreichten, digerirt. Sie wurde rasch tief und undurchsichtig blau. Dann wurde sie von der Kieselsäure abfiltrirt, das Kupfer herausgezogen und gewogen. Die Kieselsäure wurde durch Waschen mit Salpetersäure von ein wenig Kupfer befreit.

Die blaue Lösung, welche sich auf Kosten der Luft bald oxydirte, wurde eingetrocknet und der Rückstand mit Wasser ausgezogen, welches freies Ammoniak und Salmiak enthielt, wobei 43,65 Proc. Titansäure zurückblieben. Durch Berechnung nach dem, was sich von dem Kupfer aufgelöst hatte, und mit der Annahme, dass 1 Atom $\ddot{\text{Ti}}$ aus 2 Ti entstanden war, wurde der Titansäuregehalt = 43,21

*) Ann. d. Chem. u. Pharmac. XLVI, 319.

Proc. erhalten. Der Kalk wurde durch oxalsaures Ammoniak niedergeschlagen. Die Analyse gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kieselsäure	32,52	10	32,80
Titansäure	43,21	15	42,91
Kalkerde .	24,18	12	24,29
	99,91.		

Fuchs berechnet daraus die Formel $= 4(\dot{C}a^2 \ddot{T}i^5) + 2(\dot{C}a^3 \dddot{S}i^5)$, hält es aber nicht für unwahrscheinlich, dass die Rose'sche Formel $= \dot{C}a \ddot{T}^5 + \dot{C}a \dddot{S}i^2$, nach welcher die Zusammensetzung =

Kieselsäure . .	34,19
Titansäure . .	44,73
Kalkerde . . .	21,08

wird, die richtigere sein könne, weil sie einfacher ist.

Grenowit.

Breithaupt*) hat auf den Grund von äusseren Kennzeichen darzulegen gesucht, dass der Grenowit (Jahresb. 1842, S. 180, ein Sphen sei, worin die Kalkerde durch Manganoxydul ersetzt wäre.

Wolfram.

Ebelmen**) hat den Wolfram von Limoge und von Zinnwald analysirt und gefunden, dass sie sich beide durch siedende Salzsäure in Wolframsäure und in Eisenoxydul und Manganoxydul zersetzen lassen, und dass diese analytische Methode das Mineral eben so vollständig zersetzt, wie Glühen mit Alkali, so wie, dass dabei kein Ueberschuss erhalten wird, was nothwendig der Fall sein müsste, wenn ein niedrigerer Oxydationsgrad des Wolframs in dem Mineral enthalten wäre.

*) Poggend. Ann. LVIII, 277.

**) Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 50.

Folgende sind die Resultate der Analyse des Wolframs von Zinnwalde.

	Mit Salzsäure.	Mit Alkali.
Wolframsäure .	75,99	—
Eisenoxydul . .	9,45	9,78
Manganoxydul .	14,07	13,85
Kalkerde . , .	0,56	0,40
	100,07.	

Es scheint also keinem Zweifel unterworfen zu sein, dass dies die richtige Zusammensetzungsart des Minerals ist, und dass die blaue Farbe, welche Schwefelsäure davon annimmt, von einem reducirendem Einfluss der Oxydule herrührt.

Margueritte*) hat Schaffgotsch's Erfahrung (Jahresb, 1842, S. 212) mit der Verbindungsart in Zusammenhang zu bringen gesucht, dass er sich das Mineral als aus $\ddot{R}\dddot{W}$ zusammengesetzt vorstellt. Dies hat jedoch wenig Wahrscheinlichkeit für sich, indem diese Umsetzung des Sauerstoffs erst durch das Vereinigungsstreben der Schwefelsäure sowohl zur Base als auch zur Säure entstehen kann, wobei sich die erstere höher oxydirt, um die letztere löslich zu machen.

Kupferhaltiger Tungstein.

Domeyko**) hat einen grünen Tungstein aus der Kupfergrube L'lamuco in Coquimbo untersucht, welcher bestand aus:

Wolframsäure .	75,75
Kalkerde . . .	18,05
Kupferoxyd . . .	3,30
Kieselsäure . .	0,75
	97,85.

*) L'Institut, No. 511, p. 347.

**) Ann. des Mines. 4me Serie. III, p. 15.

Derselbe hat ferner ein in gelben Octaëdern angeschossenes molybdänsaures Bleioxyd von Chili, ohne bestimmtere Angabe seiner Lagerstätte, untersucht und zusammengesetzt gefunden aus:

Kalkhaltiges molybdänsaures Bleioxyd.

Molybdänsäure	42,2
Bleioxyd	43,0
Kalk	6,3
Eisenoxyd	8,5
	100,0.

Wackenroder*) hat natürliche Soda aus Ungarn (Debrecziner Soda) analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Natürliche Soda.

Kohlensaurem Natron	89,841
Kochsalz	4,342
Schwefelsaurem Natron	1,627
Phosphorsaurem Natron ($\dot{N}a^5 \ddot{\ddot{P}}$)	1,459
Schwefelsaurem Kali	0,028
Kohlensaurer Talkerde	0,245
Kohlensaurer Kalkerde	0,240
Kieselhaltigem Eisenoxyd	0,420
Kieselsaurem Natron	1,611
Kieselsäure	0,150
	99,963.

Descloizeau**) hat die Krystallform des Gaylussits genauer studirt, beschrieben und abgezeichnet, und Boussingault***) hat davon eine neue Analyse gemacht, indem die ältere den Wassergehalt unsicher liess. Er fand jetzt:

Gaylussit.

Kohlensaures Natron	34,5
Kohlensaure Kalkerde	33,6

*) Archiv der Pharmac. XXXV, 271.

**) Ann. de Ch. et de Phys. VII, 489.

***) Daselbst VII, 488.

Wasser 30,4

Eingemengten Thon . . 1,5

$= \dot{N}a\ddot{C} + \dot{C}a\ddot{C} + 5\dot{H}$.

Kohlensaures Eisenoxydul.

Breithaupt*) hat zu zeigen gesucht, dass der Junckerit (Jahresb. 1836, S. 226), welcher ein kohlensaures Eisenoxydul in Arragonitform sein sollte, ganz dieselben Durchgänge, wie der gewöhnliche rhombroëdrische hat. Ausserdem hat er eine neue Krystallvarietät von kohlensaurem Eisenoxydul, dem Eisenspath, aus der Grube Stahlhäuschen zu Saalwald bei Lobenstein, beschrieben und abgezeichnet.

Kohlensaures Zinkoxyd.

v. Kobell**) hat ein kohlensaures Zinkoxyd, den Zinkspath von Nertschinsk untersucht und zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlensaurem Zinkoxyd .	96,00
— Bleioxyd .	1,12
— Eisenoxydul	2,03
	99,15.

Arseniksaures Eisenoxyd.

Dufrenoy***) hat ein arseniksaures Eisenoxyd aus der Braunsteingrube bei Romanèche untersucht, welches aus parallelen Fasern bestand, die wie beim harten Asbest gespalten werden konnten. Es ist gelbbraun, wird aber noch dunkler in der Luft. Er nannte es *Arseniosiderit*. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

		Sauerstoffgehalt
Arseniksäure .	34,26	= 11,89
Eisenoxyd . .	41,31	12,66
Manganoxyd . .	1,29	0,39
Kalkerde . . .	8,43	2,36

*) Poggend. Ann. LVIII, p. 278.

**) Journ. f. pract. Chem. XXVIII, 480.

***) Ann. de Chem. et de Phys. VII, 382.

Kali	0,76	Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure (gelatinirt) . . .	4,04		= 2,10
Wasser . . .	8,75		7,99,

woraus er die Zusammensetzung zu einer Formel berechnet, die schwer zu verstehen ist, nämlich $= 2F^2 Ar + CAr + 3Aq. . . . + S.$ Vernachlässigt man die Kieselsäure darin, was aber doch unrichtig ist, so zeigt sich das Mineral zusammengesetzt aus $\dot{C}a^3 \ddot{\ddot{A}}s + 2\ddot{F}e^3 \ddot{\ddot{A}}s + 9\dot{H}$. Aber da das Mineral in der Luft dunkler wird, so ist es klar, dass es auch Oxydulsalz enthält und dass es ein Gemenge von ein wenig Silicat mit basischen Arseniaten ist.

Nickel- und Kobaltblüthe.

Kersten*) hat die Kobalt- und Nickelblüthen von einer Menge von Fundorten untersucht und gefunden, dass ihre Zusammensetzung durch $\dot{C}o^3 \ddot{\ddot{A}}s + 8\dot{H}$ und durch $\dot{N}i^3 \ddot{\ddot{A}}s + 8\dot{H}$ ausgedrückt werden kann, dass aber die Base darin oft partiell durch Eisenoxydul und Kalkerde, und in der Kobaltblüthe ausserdem noch durch Nickeloxyd, gleichwie in der Nickelblüthe durch Kobaltoxyd substituirt ist.

Chilisalpeter.

Hofstetter**) hat den Chilisalpeter analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Salpetersaurem Natron . .	94,291
Chlornatrium	1,990
Schwefelsaurem Kali . . .	0,239
Salpetersaurem Kali . . .	0,426
Salpetersaurer Talkerde .	0,858
Unlöslichem	0,203
Wasser	1,993
	100,000.

*) Poggend. Ann. LX, 251.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV, 340.

Hier ist nicht die Rede von Jodnatrium, welches Hayes darin fand (Jahresb. 1843, S. 212).

Lembert*) behauptet, dass der Chilisalpeter nicht bloss Jodnatrium, sondern selbst auch eine Spur jodsauren Natrons enthalte.

Schwefelsaure Talkerde. Bouis**) hat natürliche, reine schwefelsaure Talkerde in dem Gypsbruche bei Fitou, Dep. de l'Aude, gefunden, welche den Gyps durchsetzende Trümmer bildet. Sie ist eine fasrige Masse, welche sich in Wasser auflöst und nach seiner Analyse besteht aus:

Schwefelsäure . .	34,37
Talkerde	17,30
Wasser	48,32

$= Mg\dot{\ddot{S}} + 6\dot{H}$. Wahrscheinlich ist hier 1 Atom Wasser zu wenig. Dasselbe Mineral von Calatayud, welches diesem vollkommen ähnlich ist, enthält $7\dot{H}$.

Alunit. Berthier***) hat den Alunit von Beregszasz in Ungarn analysirt. Er ist eine krystallinische Masse, angefüllt mit Höhlungen, in welchen die reine Verbindung angeschossen ist, in kleinen, klaren, glänzenden Rhomboëdern, welche Würfeln nahe kommen. Er ist unlöslich in Wasser, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, aber in der Wärme wird er von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst. Er löst sich auch in einer starken Lauge von Kalihydrat. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

---

*) Journ. de Pharm. et de Ch. III, 201.

**) Revue Scientifique et industrielle, XIV, 300.

***) Ann. des Mines, 4me Serie. II, 459.

Schwefelsäure	27,0
Kali	7,3
Thonerde	26,0
Wasser	8,2
Unlöslichem Quarz .	26,5
Eisenoxyd	4,0
	99,0.

$= \dot{K}\dddot{S} + 3\bar{\bar{Al}}\dddot{S} + 6\dot{H}$, und so scheint wohl auch die richtige Zusammensetzung des Alunits von anderen Fundorten zu sein, wofern nicht auch Verbindungen existiren, welche 1 oder 2 Atome $\bar{\bar{Al}}\dddot{S}$ enthalten.

Apatelit, Basisches schwefelsaures Eisenoxyd.

In den Thonlagern um Auteuil bei Paris kommt ein nierenförmig eingebetteter, gelber Ocher vor, welchen Meillet*) untersucht und als basisches schwefelsaures Eisenoxyd erkannt hat. Er nennt ihn *Apatelit*, von *απατελης*, Betrüger, weil man ihn früher als einen gewöhnlichen Ocher angesehen hat. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Schwefelsäure	42,90	Sauerstoffgehalt =	24,7
Eisenoxyd .	53,30	—	16,0
Thonerde . .	Spur	—	
Wasser . .	3,96	—	3,5,

$= 2\bar{\bar{Fe}}\dddot{S}^3 + \bar{\bar{Fe}}^2\dot{H}^5$.

Braunbleierz.

Lerch**) hat ein Braunbleierz von Bleystadt analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Bleioxyd	80,29
Kalkerde	0,52
Eisenoxydul	0,46
Salzsäure	2,64
Phosphorsäure und Fluor	16,09
	100,00.

*) Revue Scient. et industr. XI, 254.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV, 328.

Er gibt dafür die Formel $= \left.\begin{matrix}Pb\,Cl\\ Ca\,F\end{matrix}\right\} + 3\left\{\begin{matrix}\dot{Pb}^3\\ \dot{Ca}^3\\ \dot{Fe}^3\end{matrix}\right\}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}.$

phorsaure
ttererde.

Scheerer*) hat gezeigt, dass der Fundort der phosphorsauren Yttererde nicht, wie Tank mir angegeben hatte, Lindeness ist, sondern zufolge einer von ihm hinterlassenen schriftlichen Aufzeichnung, Hitterö in Flekefjord, welches 5 geogr. Meilen nordwestl. davon liegt. Ich sehe leicht die Ursache der weniger richtigen Angabe ein. Das Mineral war, ls es mir zur Untersuchung gegeben wurde, neu, d Mineraliensammler geben nicht gerne einen dort an, damit nicht Andere mit ihnen den Fund n können. Sie kommt da in einem Gange obkörnigem Granit vor, neben Orthit. Scheedie Krystallform derselben bestimmt und , dass sie ein Quadratoctaëder mit 124° winkel und 82° Mittelkantenwinkel bildet. r, welcher die Stufe gemessen hat, die b die Winkel zu 120° und 90° an.

mmer hat den Topas und Pyknit bestimmte den Verlust, welchen Glühen erleidet, und fand, dass en Topasen immer nahe über- Verlust ist, nachdem Wasser fernt worden ist, Fluorkie- nalyse musste eine demsel- ntität Fluor erhalten wer- engte, dass die gewöhn- anzen Fluorgehalt lie- das Fluor aus dem

135 und XXX, 402.

mit Kali geglüheten Mineral durch concentrirte Schwefelsäure auszutreiben und das sich entwickelnde Kieselfluorid aufzufangen und zu zersetzen. Auf diese Weise fand er Uebereinstimmung zwischen dem Glühverlust und dem Fluorgehalte. Nach einer Mittelzahl von mehreren Versuchen gab der Topas:

		Berechnet nach der Formel.
Thonerde . .	55,14	54,92
Kieselsäure .	35,52	35,27
Fluor . . .	17,21	17,14

$= 2\text{Al F}^3 + 5\ddot{\text{Al}}\,\dddot{\text{Si}}$.

Der Pykuit gab:

		Berechnet.
Thonerde . .	51,25	51,09
Kieselsäure .	39,04	38,27
Fluor . . .	18,48	18,59
	108,77.	

$= 2\text{Al F}^3 + \ddot{\text{Al}}\,\dddot{\text{Si}}^2 + 3\ddot{\text{Al}}\,\text{Si}$.

Meteorsteine.

Rammelsberg hat auf eine sehr interessante Weise zu zeigen gesucht, dass die in Säuren unlösliche Gebirgsart, welche in Meteorsteinen enthalten ist, ein Gemenge von Mineralien ist, welche auch tellurische Vulkan-Gebirgsarten ausmachen.

In dem Meteorstein von Chateau-Renard, welchen Dufrenoy analysirt hat, ist sie ein Gemenge von Albit und Hornblende (Dolerit), und in dem Meteorstein von Blansko und Chantonnay ist sie ein Gemenge von Labrador und Hornblende, diese letztere nicht von der thonerdehaltigen Art. In Betreff der Einzelheiten der Herleitung muss ich auf die Abhandlung verweisen.

*) Poggend. Ann. LX, 130.

Erdharze.

Schrötter hat einige Erdharze untersucht, welche ich weiter unten in der Pflanzenchemie anführen werde.

Künstliche Mineralien.

Newton*) hat auf die Hervorbringung von hydraulischem Kalk aus gewöhnlichem Kalkstein ein Patent genommen. Die Beschreibung ist nicht so deutlich, dass sie zur directen Nachmachung führt, aber das Princip darin ist doch bemerkenswerth. Er löscht gebrannten Kalk mit Wasser, rührt ihn mit 6 bis 10 Proc. Alaun, der in Wasser aufgelöst worden ist, an, und setzt dann eine Lösung von 3 bis 6 Proc. vom Gewicht des Kalks Wasserglas hinzu, ebenfalls in Wasser aufgelöst. Dann wird das Ganze genau gemengt, eingetrocknet und das Wasser daraus durch Glühen entfernt. Wird dieser Kalk mit Wasser angerührt, so erhärtet er unter Wasser zu einer zeolithartigen Masse, welche dann durch die Kohlensäure der Luft beständig an Härte und Stärke gewinnt.

*) Chem. Gazette, 1843. Nr. 14. p. 391.

Organische Chemie.

Pflanzenchemie.

Den Ackerbau betreffende Angaben. Wechselwirthschaft.

Liebig*) hat seine Ansichten über die Ursache des wohlthätigen Einflusses der Wechselwirthschaft beim Ackerbau mitgetheilt. Er sucht darin noch ferner aufmerksam zu machen auf die Wichtigkeit der Gegenwart der unorganischen Stoffe in der Ackererde, die beim Verbrennen der Pflanzen zurückbleiben und die Asche bilden, und nachdem er mit schwebenden Vermuthungen beschrieben hat, was weder er noch irgend ein anderer Naturforscher bis jetzt durch Versuche erforschen konnte, nämlich die Mitwirkung dieser unorganischen Stoffe in der lebenden Pflanze zur Hervorbringung der eigenthümlichen Körper, welche die Pflanze enthalten muss, zieht er die Pflanzen in Betrachtung in Rücksicht auf ihren ungleichen Gehalt an gewissen Arten von diesen unorganischen Bestandtheilen, und theilt in Bezug darauf die cultivirten Pflanzen in 1) *Kieselpflanzen*, welche viel Kieselerde enthalten, wie die Halme von angebauten Gramineen; 2) *Kalkpflanzen*, deren Stengel viel Kalkerde und Talkerde enthalten, z. B. Ta-

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLVI, 58.

back, Erbsen, Klee, Kartoffelkraut, und 3) *Alkalipflanzen*, welche in der Asche viel Alkali zurücklassen, z. B. Mais, weisse Rüben, Runkelrüben, Helianthus tuberosus. Er bemerkt allerdings selbst, dass, wenn man die Stengel mit den Wurzeln oder den Samen vergleiche, sie in verschiedene Klassen zu stehen kommen, aber dieser Umstand hat die Eintheilung nicht verhindert, weil sie für seine Sätze erforderlich war. Von da kommt er zu der Darstellung, dass, wenn diese drei Arten von Pflanzen auf einem bestimmten Felde zusammenwachsen, sie alle eine hinreichende Menge von den unorganischen Stoffen darauf finden, welche jede Art zu einem üppigen Wachsthum bedarf, wenn sie auch nicht ausgereicht haben würden, im Fall das Feld nur mit einer einzigen Art bedeckt gewesen wäre. Daraus folgt auch, dass, wenn darauf eine hinreichende Menge von den erforderlichen unorganischen Stoffen für diese Art zu der Erndte eines Jahres vorhanden gewesen wäre, dies nicht der Fall für die des folgenden Jahres gewesen sein kann; aber dann ist noch für eine Pflanze der zweiten Art darauf vorhanden, was diese von anderen unorganischen Körpern zu einer guten Erndte bedarf, u. s. w. Auf diese Weise beruhen die Vortheile der Wechselwirthschaft auf dem Umstande, dass, nachdem eine Pflanze von einer gewissen Art die unorganischen Bestandtheile, welche sie bedarf, aus dem Boden ausgezogen hat, man im nächsten Jahre eine Pflanze der zweiten Art darauf baut, welche andere unorganische Bestandtheile nöthig hat, und darauf wieder eine Pflanze der dritten Art, welche noch andere bedarf. Man findet also, dass sich die Wech-

selwirthschaft einzig und allein auf die ungleiche Anwendung der unorganischen Bestandtheile, welche in dem Boden enthalten sind, gründet. Von den organischen Bestandtheilen ist nicht die Rede, nachdem Liebig ein für alle Mal auf die ihm eigenthümliche Weise bewiesen hat, dass sie zur Ernährung der Pflanzen auf keine andere Weise beitragen, als durch ihre Verwandlung in Kohlensäure und in Ammoniak, welche die Pflanzen ausserdem noch in hinreichender Quantität in der Atmosphäre vorfinden.

Wirkung von Ammoniaksalzen als Düngungsmittel.

Bouchardat*) hat Versuche angestellt mit Auflösungen von Ammoniumoxydsalzen, nämlich mit dem Bi- und Sesquicarbonat, dem schwefelsauren und salpetersauren Salz, und mit Salmiak, mit denen er Pflanzen begoss. Die Auflösungen enthielten $\frac{1}{3000}$ bis $\frac{1}{1000}$ von den Salzen, und die Pflanzen waren Mimosa pudica, Mentha aquatica, Mentha sylvestris, Polygonum orientale und Brassica oleracea. Das Resultat von diesen Versuchen war, dass diese Lösungen, wenn sie von den Wurzeln der Pflanzen eingesogen wurden, wie Gifte wirkten. Betrug die Quantität vom Salz nur $\frac{1}{8000}$, so wirkte sie auf Brassica oleracea weder vortheilhaft noch schädlich ein.

Chatterley**) hat ordentliche Agricultur-Versuche im Grossen mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd, salpetersaurem Kali und salpetersaurem Natron angestellt, und so wie es scheinen will, mit aller der Aufmerksamkeit, welche man mit Recht von einem rationellen Landwirth verlangen kann. Diese

*) Journ. de Pharm. et de Ch. III, 412.
**) Phil. Mag. XXII, 470.

Salze haben eine bedeutende Wirkung auf die Vermehrung der Erndte gezeigt, aber vor allen das schwefelsaure Ammoniumoxyd. Dasselbe wurde im Grossen in Gasbeleuchtungs-Anstalten aus dem kohlensauren Ammoniak bereitet, welches bei der Destillation der Steinkohlen hervorgebracht wird, und es wird sehr rein zu 17 englische Schillings der 1 Centner verkauft. Folgende Tabelle zeigt die Resultate dieser Versuche.

Angewandtes Salz auf 1 Acre.	Kosten.	Gewicht von Stroh und Waizen.	Gewicht vom Waizen.	Gewicht von Stroh und Spreu.	Gewicht von 1 Bushel Waizen.	Gewinn in Procenten von der Auslage.
		℔	℔	℔	℔	
Ohne Salz.	—	3700	1413	2287	59½	—
28 ℔ $NH^4\dddot{S}$	5 Sch. 10 D.	3900	1612½	2287½	60	294
140 ℔ dito	1 £ 1 Sch. 9 D.	4570	1999	2571	61½	212
112 ℔ $\dot{Na}\ddot{\ddot{N}}$	1 – 4 – 6 –	4390	1905	2485	60½	138
112 ℔ $\dot{K}\ddot{\ddot{N}}$	1 – 7 – 6 –	4264	1890	2378	60½	92.

Hier zeigt sich also 1) dass das in einer gewissen geringeren Menge angewandte schwefelsaure Ammoniumoxyd dem Landwirth einen grösseren Ertrag gibt, als wenn es in grösserer Menge angewandt wird, ungeachtet die Erde dann sowohl mehr Stroh als auch Korn und das letztere schwerer liefert. 2) Dass das Vorhandensein dieser Salze in der Erde bedeutend die Aehrenbildung vermehrt, aber dass das schwefelsaure Ammoniumoxyd am meisten gibt.

Die Methode, sie mit der Ackererde zu mengen, bestand darin, dass man das Salzpulver aus

der Hand den 12. Mai über das Waizenland ausstreute. Eine ähnliche Ueberdüngung wurde auf Gras und auf Wicken versucht, und sie gab an den überdüngten Stellen $\frac{1}{8}$ mehr als an den übrigen. Dagegen zeigte sie sich ohne alle Wirkung auf Klee.

Eine ähnliche Erfahrung über den wohlthätigen Einfluss der trocknen Ammoniaksalze auf Pflanzen ist von Boussingault *) so wie von Kuhlmann und Schattenmann **) gemacht worden.

Schwefelsaures Eisenoxydul für gelbgewordene Topfgewächse.

Gris ***) gibt an ein Mittel gefunden zu haben, um den frischen Zustand von solchen Topfgewächsen wieder herzustellen, welche anfangen gelb zu werden und nicht mehr gedeihen, ungeachtet man sie mit gehöriger Sorgfalt pflegt. Dieses Mittel besteht in 8 Grammen schwefelsauren Eisenoxyduls, die man in 1 Liter Wasser auflöst (ungefähr 1 Loth Eisenvitriol auf 4 Pfund Wasser). Die Pflanze wird mit ihrem Topf, je nach dem ungleichen Zustande von Krankheit, in Schatten oder Halbschatten gestellt, und, ausser dem gewöhnlichen Begiessen, jeden 5ten oder 6ten Tag mit 3 oder höchstens 4 Loth von dieser Auflösung begossen. 2, 3 bis 5 solcher Begiessungen sollen hinreichen, die Pflanze vollkommen wieder herzustellen.

Schwefelsaure Talkerde ein schädlicher Bestandtheil in der Ackererde.

Bley †) hat eine chemische Untersuchung einer sehr unfruchtbaren Erde vorgenommen, welche unter dem Namen Rathmannsdorffer Moor eine

---

*) L'Institut, Nr. 517, p. 397.

**) Das. Nr. 516, p. 392.

***) Revue scient. et industr. XI, 268.

†) Archiv d. Pharm. XXXVI, 10.

Breite von 600 bis 700 Magdeburger Morgen in der Nachbarschaft von Bernburg einnimmt, und worin ein Gehalt von schwefelsaurer und kohlensaurer Talkerde die Ursache zu sein scheint, weshalb sie nicht bebaut werden konnte und weshalb nichts darauf fortkommt. Von den mehreren Analysen der Erde von verschiedenen Stellen des Feldes, die er angestellt hat, will ich als Beispiel nur eine anführen. Die übrigen weichen nicht sehr davon ab.

Kieselsäure	78,75
Thonerde mit Eisenoxyd	1,25
Kohlensaure Kalkerde .	7,50
Kohlensaure Talkerde .	3,50
Schwefelsaure Kalkerde	3,00
Schwefelsaure Talkerde	4,00
Humus	2,00

Chemische Pflanzen-Physiologie.

Pepys*) hat eine Untersuchung über die Einwirkung der Pflanzen auf die Luft angestellt. Er liess sie in Töpfen wachsen, die in einen Glasballon gestellt waren, worin die Luft gewechselt und untersucht werden konnte, und worin er nach Belieben die Bestandtheile derselben verändern konnte. Die allgemeinen Resultate, welche aus diesen Versuchen bis jetzt bekannt geworden sind, sind folgende:

1. Eine Pflanze mit gesunden Blättern strebt, wie wir schon aus älteren Versuchen wissen, die Luft in ihrem richtigen Gehalt an Sauerstoff zu erhalten, dadurch, dass sie ihr eingemengtes Kohlensäuregas absorbirt und Sauerstoffgas daraus entwickelt. Diese Wirkung geschicht am stärksten

*) Phil. Mag. XXIII, 378.

im Sonnenlichte, findet aber auch, wiewohl sehr langsam, im Dunkeln statt."

2. So lange die Pflanze und alle ihre Theile gesund sind, entwickelt sie kein Kohlensäuregas, sie dunstet aus den Blättern nur Wasser aus und dieses ist frei von Kohlensäure.

3. Wird der Luft allmälig Kohlensäuregas beigemengt, so wird dieses eingesogen und zersetzt, die ersten Portionen sehr rasch, die darauf folgenden langsamer, wie wenn die Pflanze in einen Zustand von Sättigung gekommen wäre.

Draper*) behauptet, dass bei dieser Gelegenheit auch Stickgas entwickelt werde, von $\frac{1}{10}$ bis zum gleichen Volum vom Sauerstoffgas. Er hat gezeigt, dass die Blätter das Kohlensäuregas nicht nur zersetzen, wenn es gasförmig oder in Wasser aufgelöst ist, sondern auch, wenn es mit Alkali zu neutralem kohlensauren Salz verbunden ist. Er löste kohlensaures Natron in luftfreiem Wasser auf, kochte die Lösung ferner, füllte damit nach dem Erkalten eine Eprouvette, steckte frisches Gras hinein, und stellte sie in einer Gaswanne ins Sonnenlicht. Bald darauf fingen Gasblasen an sich zu entwickeln und aufzusteigen. Als sich dann eine hinreichende Menge Gas angesammelt hatte, wurde dasselbe untersucht. Er fand es aus 12 Th. Stickgas und 88 Th. Sauerstoffgas zusammengesetzt.

Diese Versuche legen also dar, dass die Blätter die Kohlensäure auch im Verbindungs-Zustande zu zersetzen vermögen. Aber woher kommt der Stick-

*) Phil. Mag. XXIII, p. 168.

stoff? Draper suchte zunächst die Quelle davon in der von der Pflanze eingeschlossenen Luft. Er legte sie daher unter Wasser, brachte sie dann unter eine Luftpumpe und sah, dass sich dabei von beiden Seiten der Blätter und aus dem abgeschnittenen Ende des Stengels Luft entwickelte. Aber auch das Gras, welches auf diese Weise von Luft befreit worden war, gab ebenfalls Stickgas mit dem Sauerstoffgase. Um dies zu erklären, äussert er die Vermuthung, dass das Blattgrün, welches eine stickstoffhaltige Substanz ist, gleichsam wie eine Art Ferment den Process der Zersetzung der Kohlensäure einleite, und gleichzeitig selbst zersetzt werde unter Entwicklung von Stickgas. Er findet, dass bei der Zersetzung der Kohlensäure nicht aller Sauerstoff entwickelt, sondern dass der Theil davon, welcher nicht frei wird, durch ein gleiches Volum Stickgas ersetzt wird, was er dadurch fand, dass das Volum des Kohlensäuregas nicht bei der Zersetzung verändert wird, ungeachtet das übrigbleibende Sauerstoffgas mit Stickgas gemengt ist.

Wie es sich hiermit verhalten kann, erfordert wohl genauere Versuche. Man sicht auf der einen Seite nicht ein, woher bei Draper's Versuchen der Stickstoff gekommen ist, und auf der anderen Seite wäre es sehr sonderbar, wenn die Pflanzen fortwährend ein Element ausdunsten sollten, dessen Einverleibung in die Pflanzen Schwierigkeiten unterworfen zu sein scheint.

Aufnahme von Stickstoff aus der Luft von Pflanzen.

Bekanntlich hat Boussingault gefunden, dass die Gramineen keine Samen, welche stickstoffhaltige Bestandtheile enthalten, ansetzen können, wenn sie in einer Erde wachsen, worin keine

stickstoffhaltige organische Stoffe vorhanden sind, aber dass Erbsen und Klee ihren Stickstoff aus der Luft nehmen und dafür reife Samen ansetzen. Diese letztere Erfahrung ist von Mulder*) bestätigt worden, welcher seine Versuche mit Bohnen anstellte, welche in gut ausgebrannten Quarzsand, der mit Holzasche und mit aus reinem Zucker bereiteter Ulminsäure gemengt worden war, in Glasgefässe gepflanzt und mit reinem ammoniakfreiem Wasser begossen wurden. Der Stickstoffgehalt der Bohnen wurde bestimmt. Es wurden drei Bohnen gepflanzt, welche 1,465 Gr. wogen, und welche eine Quantität Stickstoff enthielten, die 50 Cubic Centimeter Gas entsprach. Die Pflanzen, welche in 24 Tagen ausgewachsen waren, wogen nach dem Trocknen 14,167 Gr. und gaben 160 C. C. Stickgas, also mehr als drei Mal so viel, wie die Bohnen vorher enthalten hatten.

Verhalten der Pflanzen zu ungleich gefärbtem Licht.

Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 303, die Resultate von Versuchen an, welche von einem ungenannten Landwirth über das Verhalten der Pflanzen gegen verschieden gefärbtes Licht angestellt worden waren. Diese Versuche sind nun ausführlich beschrieben worden und sie rühren von Payer**) her. Sie sind, wie es scheinen will, mit vieler Sorgfalt ausgeführt worden, und sowohl hinter verschieden gefärbtem Glase, dessen Eigenschaft, die Strahlen auch von einer anderen Farbe wie die Hauptfarbe des Glases durchzulassen, vorher mit einem Prisma sehr ge-

*) Privatim mitgetheilt.

**) Journ. de Pharm. et de Ch. III, 128.

nau untersucht worden war, als auch unmittelbar in dem Lichte von verschiedenen Stellen des Farbenbildes. Sie beweisen auf das Bestimmteste, dass dieselbe Stelle in dem Farbenbilde, welche, wie wir S. 2. gesehen haben, auf Silber- und Goldsalze die grösste Einwirkung besitzt, den stärksten Einfluss auf die Neigung der Pflanzen äussert, und dass von dem blauen bis zu dem rothen Ende diese Wirkung fehlt, so wie auch, dass sie in dem violetten Lichte vorhanden ist, wiewohl sie darin schwächer ist, als in dem blauen. Dagegen ist bei Payer's Versuchen nicht erwähnt, wie im vorhergehenden Jahresberichte angeführt wurde, dass sich die Pflanzen von dem rothen Lichte abwenden, sie erhalten sich da gerade, gleichwie in dem gelben, grünen, und im Dunkeln.

In Rücksicht auf die Ursache der Neigung, welche nach Dodart's und Dutrochet's Ansicht davon herrührt, dass das Licht auf der ihnen zugewandten Seite durch stärkere Wärme eine stärkere Verdunstung von Wasser bewirke, als auf der Schattenseite, so dass dadurch die Fasern verkürzt würden, und welche nach Decandolle's Meinung von einer stärkeren Absetzung von Kohlenstoff aus Kohlensäure abhänge, wodurch sie dichter und trockner würden, zeigt Payer dass keine von diesen Erklärungen richtig sein kann, weil, wenn der Versuch in einem verschlossenen Kasten angestellt wird, in welchen das Licht durch ein an der Tagesseite angebrachtes Loch einfällt, gegen welches sich der obere Theil der Pflanze nähert, die Neigung gerade an solchen Stellen geschieht, welche nicht vom Lichte getroffen werden.

In einer späteren Abhandlung*) hat er zu zeigen gesucht, dass dieselben Strahlen, nach welchen sich die Pflanzen neigen, die Wurzeln veranlassen, eine ganz entgegengesetzte Richtung zu nehmen.

Dutrochet**) hat die Versuche von Payer mit rothem Glas wiederholt und hat gefunden, dass das, was dieser angegeben hat, seine Richtigkeit bei der Pflanze hat, welche zu seinen Versuchen diente, nämlich bei Lepidium sativum (Kresse), und dass dies auch bei Medicago sativa, M. Lupulina und Trifolium pratense geschieht. Dagegen fand er, dass sich Trifolium agrarium, Mercurialis annua, Senecio vulgaris, Alsine media, Papaver somniferum, P. Rhoeas, Sedum acre und Arenaria serpyllifolia in Verlauf von einem Tage sehr deutlich gegen das rothe Glas neigen. Auf ähnliche Weise fand Dutrochet, dass gewisse, aber nicht alle Wurzeln das Licht fliehen.

Payer's Resultate sehen aus wie die Folgen eines allgemeinen Naturgesetzes, Dutrochet's Angaben wie Ausnahmen davon. Es ist also klar, dass dieses Naturgesetz nicht so einfach ausgedrückt werden kann, wie es nach Payer's Versuchen scheinen will, und dass noch viele fortgesetzte Untersuchungen nöthig sind, um dieses Gesetz richtig ausgedrückt zu bekommen.

Pflanzensäuren. Weinsäure.

Wolff***) hat die Krystallform der Weinsäure ausführlich studirt und sie mit der des Zuckers verglichen. Ich muss in Betreff dieser Arbeit und des Resultats auf die Abhandlung verweisen.

*) L'Institut, No. 515. p. 380.

**) Das. No. 516, p. 389.

***) Journ. für pract. Ch. XXVIII, 368.

Mitscherlich *) hat das Vermögen der Weinsäure und einige ihrer Verbindungen, die Polarisationsebene des Lichts zu drehen, studirt und gefunden, dass das Doppelsalz der Weinsäure mit Kali und arseniger Säure die Polarisationsebene 4 Mal mehr dreht, als weinsaures Kali allein mit demselben Säuregehalt, und dass weinsaures Antimonoxyd-Kali sie 7 Mal mehr dreht, als dieselbe Quantität Weinsäure ohne Kali. Demnach dreht das erstere Doppelsalz dieselbe 20 und das letztere 30 Mal mehr, als die darin enthaltene Säure. Dieses vergrösserte Drehungsvermögen ist nicht von der Grösse der zwischen Base und Säure wirkenden Vereinigungskraft abhängig, sondern dasselbe scheint mit dem Atomgewicht der Base und mit der Quantität davon, welche zur Sättigung der Säure erforderlich ist, zuzunehmen. Mit der Temperatur steigt auch die Grösse der Drehung.

Citronensaure Salze.

Eine sehr verdienstvolle Arbeit über die citronensauren Salze ist unter Liebig's Leitung von Heldt **) ausgeführt worden. Der Zweck dieser Untersuchung war, factisch darzulegen, dass die Citronensäure nach der Liebig'schen Ansicht eine dreibasische Säure sei, sie ist also im Sinne dieser Ansicht durchgeführt. Aber da diese vorher schon wiederlegt worden ist, und dies noch mehr durch die in Rede stehende Arbeit geschieht, so will ich die Resultate nach der gewöhnlichen Ansicht anführen, nach welcher die Citronensäure vor ihrer Verwandlung in einer höheren Temperatur $= C^4H^4O^4$ ist, was ich im Folgenden mit dem Symbol $\bar{C}i$ ausdrücken will.

*) Pogg. Ann. LIX, 94.

**) Ann. d. Chem. u. Pharmac. XLVII, 157.

Kalisalze. 1. *Neutrales*, $\dot{K}\overline{Ci}$, schiesst in sternförmig gruppirten, durchsichtigen Nadeln an, welche leicht zerfliessen und sich nicht in Alkohol auflösen, aus dem sie Wasser aufnehmen und dadurch flüssig werden, ohne dass sie sich in dem Alkohol auflösen. Nach Heldt sollen sie alkalisch schmecken. Nach dem analytischen Resultat würden sie auf 3 Atome Salz 1 Atom Wasser enthalten; vergleicht man aber das berechnete Resultat mit dem durch die Verbrennung gefundenen, so gibt das letztere 2,32 bis 2,37 Proc. Wasserstoff, während die Rechnung nicht mehr als 2,14 Proc. voraussetzt, was viel mehr Wasser anzeigt. Man hat also Veranlassung zu vermuthen, dass das Salz wasserfrei ist, aber dass es das zu der Analyse angewandte, wegen seiner zerfliessenden Eigenschaft, nicht gewesen sei.

2. *Sesquicitrat*, $2\dot{K}\overline{Ci} + \dot{H}\overline{Ci}$, ist das nicht krystallisirende, gewöhnliche, saure Salz. Es ist unlöslich in Alkohol.

3. *Tricitrat*, $\dot{K}\overline{Ci} + 2\dot{H}\overline{Ci} + 3\dot{H}$. Nach Heldt's Angabe soll dieses Salz erhalten werden, wenn das neutrale genau mit eben so viel Citronensäure versetzt wird, als es bereits enthält, was wohl ein Druckfehler zu sein scheint, anstatt doppelt so viel. Man lässt die Lösung an einem $+ 40^{0}$ warmen Orte verdunsten, wobei es dann in grossen, zusammen gewachsenen, prismatischen Krystallen anschiesst. Es schmeckt angenehm sauer, löst sich leicht in Wasser, bis zu einem geringen Grade in siedendem Alkohol, aus dem es beim Erkalten wieder anschiesst, und ist in der Luft unveränderlich.

Bei + 100° schmilzt es in seinem Krystallwasser und wird zuerst gummiartig, aber es krystallisirt dann zu einem Aggregat von concentrisch gruppirten Nadeln. Es verliert dabei 4 Atome Wasser und der Rückstand ist $\dot{K}\ddot{\bar{C}}i^{3} + \dot{H}$.

Natronsalze. 1. *Neutrales*, $\dot{N}a\ddot{\bar{C}}i$, krystallisirt in rhombischen Prismen. Heldt's Versuche stimmen mit meinen (K. V. Acad. Handl. 1832, p. 130) überein, und sie weisen bei diesem Salze im krystallisirten Zustande einen anomalen Wassergehalt aus, nämlich $3\frac{1}{3}$ Atom auf 1 Atom von dem Salze, was 10 Atome Wasser auf 3 Atome Salz gibt. Dieser Umstand ist von allen denen, welche zum Vortheil der Liebigschen Theorie angeführt worden sind, der einzige, welcher einigermassen dafür spricht. Heldt hat dagegen nicht mit einem Wort bemerkt, dass das bei + 100° fatiscirte Salz ganz normal zusammen gesetzt ist $= \dot{N}a\ddot{\bar{C}}i + \dot{H}$.

2. *Sesquicitrat*, $2\dot{N}a\ddot{\bar{C}}i + \dot{H}\ddot{\bar{C}}i + 2\dot{H}$. Heldt hat hier zu dem, was wir bereits darüber wussten, nur die Kenntniss von dem Wassergehalt hinzugefügt.

3. *Tricitrat*, $\dot{N}a\ddot{\bar{C}}i + 2\dot{H}\ddot{\bar{C}}i$, wird auf ähnliche Weise erhalten, wie das entsprechende Kalisalz. Es krystallisirt bis auf den letzten Tropfen in sternförmig gruppirten Nadeln.

Doppelsalz von Kali und Natron, $\dot{K}\ddot{\bar{C}}i + \dot{N}a\ddot{\bar{C}}i$, wird erhalten, wenn man die Salze zu gleichen Atomgewichten in Wasser auflöst und die Lösung verdunstet. Das Salz schiesst nach einigen Tagen in sternförmig gruppirten, seideglänzenden, prismatischen Krystallen an, die sich nicht in der Luft verändern. Der abnorme Krystallwasser-

Gehalt des Natronsalzes wiederholt sich hier, so dass auf 3 Atome Doppelsalz 11 Atome Wasser kommen, d. h. er ist mit dem Wassergehalt der beiden getrennten Salze gleich.

Bekanntlich existiren Bicitrate sowohl von Kali als auch von Natron, aber diese hat Heldt nicht hervorzubringen gesucht, vermuthlich aus dem Grunde, weil die Theorie, zu Gunsten deren die Untersuchung angestellt wurde, nicht die Existenz derselben voraussetzt.

Ammoniumoxydsalze. 1. *Neutrales.* Scheint nicht in fester Form erhalten werden zu können. Wird eine siedende Lösung der Citronensäure in Alkohol mit Ammoniak übersättigt, so schlägt sich das neutrale Salz beim Erkalten in ölähnlichen Tropfen nieder, die keine feste Form annehmen.

2. *Sesquicitrat* wird erhalten, wenn man die Auflösung des neutralen Salzes verdunstet, worauf es nach gehöriger Concentration in Krystallen anschiesst. Beim Erkalten bilden sich nach wenigen Stunden rhomboëdrische Prismen, und bei einer freiwilligen Verdunstung in der Winterkälte klinorhombische Prismen. Beide zerfliessen und haben einerlei Zusammensetzung, nämlich $\dot{A}m^2\dddot{C}i$, ohne Wasser.

Das Doppelsalz mit Kali wird erhalten, wenn man die Auflösung des Kali-Sesquicitrats mit kaustischem Ammoniak sättigt und der freiwilligen Verdunstung überlässt, bei der sich durchsichtige, prismatische, von gemeinschaftlichen Mittelpunkten ausgehende Krystalle bilden, die in der Luft rasch zerfliessen. Sie bestehen aus 3 Atomen neutralem Kalicitrat und 1 Atom Ammoniumsesquicitrat

$= 3\dot{K}\bar{\bar{C}}i + \dot{A}m^2\bar{\bar{C}}i^3$. Inzwischen gibt diese Formel 1 Aequivalent Sauerstoff und Wasserstoff mehr an, als Heldt gefunden hat. Ist die Analyse völlig richtig, so ist dieses Wasseratom entweder aus der Säure ausgetreten, in Folge ihrer bekannten Metamorphose, oder das Salz enthält 1 Aequivalent Ammoniak, welches nicht Ammoniumoxyd ist.

Ein Doppelsalz mit Natron bildet eine unregelmässig angeschossene Krystallkruste, die nicht weiter untersucht worden ist.

Barytsalze. 1. Die Analyse des neutralen Salzes stimmt gänzlich mit der nach meiner Analyse dafür aufgestellten Formel $= \dot{B}a\bar{\bar{C}}i + 2\dot{H}$ überein. Er hat auch dasselbe Resultat für das saure Salz erhalten, wie ich durch meine Analyse. Dieses Salz ist $2\dot{B}a\bar{\bar{C}}i + \dot{B}a^2\bar{\bar{C}}i^3 + 4\dot{H}$, oder $4\dot{B}a\bar{\bar{C}}i + \dot{H}\bar{\bar{C}}i + 3\dot{H}$, welche letztere wohl die einfachste Ansicht von seiner Zusammensetzung ist. Es verliert bei + 100° nicht 1 Atom Wasser, aber bei + 160° wird es metamorphosirt. Andeutungen für ein krystallisirtes, noch saureres Salz beobachtet man, wenn man das vorhergehende in Citronensäure auflöst und die Lösung verdunstet. Es zeigen sich in der dicken gummiähnlichen Masse Spuren von einer Krystallisation, aber die Krystalle können nicht abgeschieden werden.

Strontiansalze. Das neutrale ist ein nicht krystallinischer weisser Niederschlag $= 3\dot{S}r\bar{\bar{C}}i + 4\dot{H}$? Hier ist wahrscheinlich 1 Atom Wasser zu viel. Das Sesquicitrat schiesst aus einer Lösung des vorhergehenden in Citronensäure, wenn man sie verdunstet hat, in dünnen, perlmutterglänzenden



Krystallkrusten an, die sich nicht in Alkohol lösen und nicht sauer schmecken. Es besteht aus $2\dot{\mathrm{Sr}}\overline{\mathrm{Ci}} + \dot{\mathrm{H}}\overline{\mathrm{Ci}} + \dot{\mathrm{H}}$.

Kalkerdesalze. Das neutrale Salz hat er eben so, wie ich, aus $\dot{\mathrm{Ca}}\overline{\mathrm{Ci}} + \dot{\mathrm{H}}$ zusammengesetzt gefunden. Das von mir untersuchte saure Salz $= 4\dot{\mathrm{Ca}}\overline{\mathrm{Ci}} + \dot{\mathrm{H}}\overline{\mathrm{Ci}} + 3\dot{\mathrm{H}}$ hat er nicht untersucht; aber dagegen hat er das Sesquicitrat analysirt, welches ich nicht analysirte. Es besteht aus $2\dot{\mathrm{Ca}}\overline{\mathrm{Ci}} + \dot{\mathrm{H}}\overline{\mathrm{Ci}} + 2\dot{\mathrm{H}}$. Er fand, dass das neutrale, in Wasser schwerlösliche Salz in siedendem Wasser noch schwerer löslich ist, so dass eine in der Kälte gesättigte Lösung sich beim Erhitzen trübt und beim Erkalten wieder klärt.

Talkerdesalze. Das neutrale ist in Wasser löslich und die Auflösung erstarrt nach starker Verdunstung zu einem Brei. Alkohol schlägt es in Gestalt eines Magma's nieder, welches trocken leicht zu einem weissen Pulver zerfällt. Aus einer frischen, etwas sauren Auflösung kann es krystallisirt erhalten werden. Es besteht aus $\dot{\mathrm{Mg}}\overline{\mathrm{Ci}} + 4\dot{\mathrm{H}}$. Heldt gibt $3\dot{\mathrm{Mg}}\overline{\mathrm{Ci}} + 14\dot{\mathrm{H}}$ an, was von einer Unsicherheit in dem richtigen Trockungspuncte des Salzes herrührt. Bei $+ 150^{0}$ wird es wasserfrei und bei $+ 210^{0}$ wird es metamorphosirt. Saure citronensaure Talkerde ist gummiähnlich. Sie bildet ein Doppelsalz mit Natron, welches krystallisirt, aber nicht analysirt wurde.

Manganoxydulsalz. Citronensaures Natron gibt keinen Niederschlag mit Manganoxydulsalzen. Wird aber kohlensaures Manganoxydul mit einem Ueberschuss an Citronensäure digerirt, so verwan-

delt es sich in ein in Wasser wenig lösliches Sesquicitrat $= 2\,Mn\,\dddot{C}i + \dot{H}\,\dddot{C}i + = \dot{H}$, welches nicht bei $+ 220^0$ metamorphosirt wird, sondern $\acute{M}n^2\,\dddot{C}i^3$ zurücklässt, was in noch höherer Temperatur anfängt zerstört zu werden.

Durch Sättigung von Natronsesquicitrat mit kohlensaurem Manganoxydul erhält man ein gummiähnliches Doppelsalz.

Eisensalze. Citronensäure löst Eisen mit Entwicklung von Wasserstoffgas auf, die Lösung hat einen Stich ins Gelbe und wird durch Alkohol in weissen Flocken gefällt, die sich bald höher oxydiren und braun werden.

Das Oxydsalz wird durch Auflösen des Oxydhydrats in Citronensäure bis zur Sättigung erhalten. Es ist löslich in Wasser, wird aber daraus durch Alkohol in braunen Flocken niedergeschlagen. Beim Verdunsten bleibt es in Gestalt einer undurchsichtigen, braunen, glänzenden Masse zurück, die zerspringt. Der Sättigungsgrad wurde nicht untersucht.

Durch Sättigung des Natronsesquicitrats mit Eisenoxydhydrat erhält man ein nicht krystallisirendes, zerfliessliches Doppelsalz.

Das *Kobaltoxydsalz* wird durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Kobaltoxyd neutral erhalten. Nach dem gehörigen Concentriren erstarrt es zu einem rosenrothen Brei, der zu einem rosenrothen Pulver eintrocknet. Es ist sowohl in kaltem als auch in warmem Wasser leicht auflöslich und wird daraus durch Alkohol gefällt. Ammoniak fällt es nicht. Kali fällt es blau, aber

kohlensaures Kali gibt erst beim Erwärmen einen violetten Niederschlag.

Lufttrocken besteht es aus $\dot{C}o\,\ddot{C}i + 4\dot{H}$ oder nach Heldt aus $3\dot{C}o\,\ddot{C}i + 13\dot{H}$, was wenig wahrscheinlich ist. Durch Trocknen bei $+100^0$ wird es hell violett und es besteht dann aus $\dot{C}o\,\ddot{C}i + 3\dot{H}$. Bei $+210^0$ wird es metamorphosirt, indem es dunkel violett wird. Durch Wasser verwandelt es sich wieder in citronensaures Salz. Die sauren Salze sind gummiähnlich, gleichwie auch das Doppelsalz mit Natron.

Das *Nickeloxydsalz* verhält sich ähnlich wie das vorhergehende, dem es in allen Stücken gleichkommt, mit dem Unterschiede, dass es grün ist, und dass es bei $+100^0$ wasserfrei wird $= \dot{N}i\,\ddot{C}i$. Bei $+200^0$ wird es metamorphosirt. Seine Auflösung wird durch kaustisches und kohlensaures Kali erst im Sieden gefällt. Die sauren Salze sind gleich dem Doppelsalz mit Natron gummiähnlich.

Zinkoxydsalze. Metallisches Zink und kohlensaures Zinkoxyd sind in Citronensäure auflöslich. Beim Erhitzen bis zum Sieden schlägt sich das neutrale Salz in Gestalt eines weissen, schweren, krystallinisch körnigen Pulvers nieder, welches dann wenig in Wasser auflöslich ist. Es besteht aus $3\dot{Z}n\,\ddot{C}i + \dot{H}$.

Durch Auflösen desselben in Citronensäure und Verdunsten der Lösung erhält man eine Kruste von unregelmässigen Krystallen, welche aus $4\dot{Z}n\,\ddot{C}i + \dot{H}\,\ddot{C}i$ bestehen.

Löst man Zinkoxyd in dem Sesquicitrat von Natron auf, so erhält man ein in glänzenden Blättern krystallisirendes Doppelsalz, welches luftbeständig ist.

Bleioxydsalze. Das neutrale wird am besten rein erhalten, wenn man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Alkohol durch eine Lösung von Citronensäure in Alkohol niederschlägt und den Niederschlag mit Alkohol auswäscht. Geschieht die Fällung warm, so wird es schwer und körnig. Es besteht aus $\dot{Pb}\,\ddot{Ci}$, ohne Wasser. Wird schon bei $+120^0$ metamorphosirt. Bei der Analyse des Sesquicitrats erhielt er dasselbe Resultat wie ich.

Wird das neutrale Salz mit einer concentrirten Lösung von Citronensäure behandelt, so verwandelt es sich in ein schweres krystallinisches Pulver, welches aus $4\dot{Pb}\,\dddot{Ci} + \dot{\bar{H}}\,\dddot{Ci}$ besteht.

Digerirt man das neutrale Salz 48 Stunden lang in einer verschlossenen Flasche mit caustischem Ammoniak, so wird ein voluminöses weisses Pulver erhalten, welches unlöslich in Wasser ist, und sich schwierig feiner zertheilen lässt. Es besteht aus $3\dot{Pb}\,\dddot{Ci} + 2\dot{\bar{H}}\dot{Pb}$. Bei $+100^0$ wird es metamorphosirt. Die von mir untersuchten Salze $= \dot{Pb}\,\dddot{Ci} + \dot{Pb}$ und $3\dot{Pb}\,\dddot{Ci} + \dot{Pb}$ wurden von H e l d t mit denselben Resultaten analysirt.

Kupfersalz. Neutrales essigsaures Kupferoxyd wird nicht durch citronensaures Natron gefällt. Wird aber eine erhitzte Lösung von dem ersteren Salze mit einer Lösung von Citronensäure vermischt, so scheidet sich ein grünes Krystallpulver ab, welches sich unter einem Mikroscope aus Rhomboë-

dern bestehend darstellt. Es wird auch erhalten, wenn man kohlensaures Kupferoxyd mit der Säure erhitzt. Es besteht aus $3\dot{C}u\ddot{\bar{C}}i + \dot{H}\dot{C}u + \dot{H}$. Bei + 100° gehen die beiden Wasseratome weg, während das Salz lasurblau wird. Bei + 150° wird es metamorphosirt und bei + 170° fängt es an zerstört zu werden. Wird es in Ammoniak aufgelöst und die Lösung mit Alkohol vermischt, so schlagen sich allmälig dunkelblaue, ölartige Tropfen nieder, die nicht erstarren.

Citronensaures Aethyloxyd. In Bezug auf die verschiedenen Resultate, welche Dumas und Malaguti durch ihre Analysen des citronensauren Aethyloxyds erhalten haben, stellte Heldt eine Untersuchung dieser Verbindung an. Die Citronensäure wurde in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, in die Lösung wasserfreies Salzsäuregas eingeleitet, Chloräthyl und Salzsäure davon abgedunstet und der Aether gewaschen, zuerst mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron und darauf mit Wasser, dann im Wasserbade getrocknet und nun 8 Tage lang über geschmolzenem Chlorcalcium stehen gelassen, um getrocknet zu werden. Die Analyse wurde mit 0,4068 Gr. angestellt und gab 0,7495 Gr. Kohlensäure und 0,271 Gr. Wasser, was nach C = 75,12 gibt:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	50,306	8	50,57
Wasserstoff	7,391	14	7,35
Sauerstoff	42,303	5	42,08,

$= C^4H^{10}O + C^4H^4O^4$. Er ist also neutrales citronensaures Aethyloxyd.

Um nicht die Theorie seines Lehrers zu ver-

letzen, erklärt Heldt, dass es aus $3C^4H^{10}O + C^{12}H^{10}O^{11} + \dot{H}$ bestehe, ohne zu bemerken, dass sein letzter Versuch, diese Theorie zu vertheidigen, sie ganz umstösst. Diese Art von Verbindungen sind alle wasserfrei, und die Nothwendigkeit, Wasser darin anzunehmen und das Atomgewicht zu verdreifachen, um Uebereinstimmung mit der Theorie zu bekommen, ist das beste Kennzeichen von dem Werth der Theorie.

Bernsteinsaure Salze.

Döpping*) hat in Liebig's Laboratorium die Bernsteinsäure und ihre Salze in derselben Absicht untersucht, nämlich um auszumitteln, ob sie als eine dreibasische Säure betrachtet werden muss. Aber durch die angestellten Versuche hat er sich veranlasst gefunden, bei der alten Ansicht zu bleiben, dass sie aus $C^4H^4O^3$ besteht und 1 Atom Basis in ihren neutralen Salzen sättigt. Auch diese Untersuchungen sind von grossem Werth wegen der genaueren und zuverlässigeren Kenntniss, die sie über mehrere von diesen Salzen verbreitet, welche vorher weniger gut studirt waren.

Döpping fand, dass die Reinigung der Bernsteinsäure sowohl mit Kohle als auch mit Chlor keine befriedigende Resultate gibt, indem man dadurch gelbe Krystalle erhält. Das Chlor greift zwar nicht die Zusammensetzung der Säure an, aber es zerstört auch nicht alle die fremden Stoffe, welche in der Säure enthalten sind. Dagegen fand er die von Lecanu und Serbat als beste angegebene Reinigungsmethode mit Salpetersäure

*) Ann. der Ch. und Pharm. XLVII, 419.

vollkommen zweckmässig. Man löst 1 Theil brauner Bernsteinsäure in 4 Th. gewöhnlichen Scheidewassers auf und lässt diese Lösung in einer Retorte mit Vorlage eine gute halbe Stunde lang kochen. Mit den Dämpfen geht ein wenig Bernsteinsäure über, daher wird das Destillat in die siedende Flüssigkeit zurückgegossen, die man dann in eine Porcellanschale zum Erkalten ausgiesst, wobei der grösste Theil der aufgelösten Säure in vollkommen farblosen Krystallen anschiesst. Die Mutterlauge behält sehr wenig aufgelöst, indem die Bernsteinsäure nicht sehr löslich ist in kalter Salpetersäure, und da diese Mutterlauge mehrere Male nach einander zur Reinigung von neuen Quantitäten Säure angewandt werden kann, so bewahrt man sie lieber zu diesem Zweck auf, als dass man das Meiste davon abdestillirt, um die kleine Portion von darin zurückgebliebener Bernsteinsäure zu bekommen. Die Krystalle enthalten noch Salpetersäure, von der sie durch Umkrystallisirungen vollkommen befreit werden können, so dass keine Spur davon durch die gewöhnliche Prüfung darin entdeckt werden kann. Diese Krystalle sind, wenn $\ddot{S}c$ Bernsteinsäure bedeutet, $= \dot{H}\ddot{S}c$. Sie vertragen ohne Veränderung eine Temperatur von + 200°.

Die bernsteinsauren Salze zeichnen sich durch ihre Eigenschaft aus, fast ohne Ausnahme eine Temperatur von + 200° ohne Veränderung zu vertragen. Die Salze von Alkalien oder alkalischen Erden vertragen selbst + 230° bis + 240°.

Die Alkalien geben mit der Bernsteinsäure theils neutrale, theils saure Salze, die sowohl in

Wasser als auch in Alkohol löslich sind. Sie haben die Eigenschaft, dass sie in einem bemerkenswerthen Grade die Platindoppelchloride von Kalium und von Ammonium, selbst in Alkohol, auflösen, ein Umstand, der bei analytischen Untersuchungen nicht vergessen werden darf. Selbst eine Lösung von Bernsteinsäure in Alkohol löst Platinsalmiak in solcher Menge auf, dass die Flüssigkeit gelb wird.

Kalisalze. 1. *Neutrales.* Schiesst unregelmässig an und enthält 2 Atome oder 15,59 Procent Wasser. Zerfliesst, löst sich nicht in Alkohol und ist unlöslich in Aether. Wird bei + 100° völlig wasserfrei. Schmilzt ehe es sich zersetzt. 2. *Saures.* Wird erhalten, wenn man 1 Atom von dem vorhergehenden Salze und 1 Atom Säure zusammen in Wasser auflöst und die Auflösung verdunstet, worauf es in durchsichtigen sechsseitigen Prismen anschiesst, welche $\dot{K}\ddot{S}c + \dot{H}\ddot{S}c + 4\dot{H}$ sind, und welche 18,67 Proc. Wasser enthalten. Es wird trübe in der Luft und fängt an zu verwittern, und verliert 4 Atome Wasser bei + 100° Das fünfte Atom geht erst in einer Temperatur weg, in welcher das Salz anfängt zersetzt zu werden.

Natronsalze. 1. *Neutrales.* Krystallisirt in rhomboidischen Prismen, welche 6 Atome oder 39,83 Procent Wasser enthalten, welches es ziemlich gut in der Luft festhält, aber bei + 100° verliert. 2. *Saures.* Schiesst in zusammen gedrückten, sechsseitigen Prismen an, welche aus $\dot{Na}\ddot{S}c + \dot{H}\ddot{S}c + 6\dot{H}$ bestehen. Der Wassergehalt beträgt 32,23 Procent. Die 6 Atome Wasser gehen bei + 100° weg.

Ammoniumoxydsalze. 1. *Neutrales*. Schiesst aus einer ammoniakalischen Lösung beim Verdunsten über kaustischer Kalkerde im Exsiecator in durchsichtigen, sechsseitigen Prismen an, welche aus $\dot{N}H^4\ddot{S}c$ bestehen und kein Wasser enthalten. In der Luft verliert es Ammoniak und wird sauer. 2. *Saures*. Schiesst in durchsichtigen sechsseitigen Prismen mit zwei breiteren Seiten an, besteht aus $\dot{N}H^4\ddot{S}c + \dot{H}\ddot{S}c$ und verändert sich nicht in der Luft.

Die bernsteinsauren Salze mit alkalischer Basis lassen sich zwar zusammen krystallisiren, aber nicht in bestimmten Verhältnissen.

Das *Barytsalz* ist schwerlöslich und schlägt sich in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers nieder, welches sich leicht absetzt und leicht auszuwaschen ist. Es ist wasserfrei, und löst sich in Säuren, selbst in warmer Essigsäure.

Das *Strontiansalz* ist dem vorhergehenden ähnlich und wasserfrei.

Das *Kalksalz* ist schwer löslich und setzt sich, gebildet durch doppelte Zersetzung, allmälig in feinen Nadeln ab. Es enthält 3 Atome oder 25,54 Proc. Wasser, was zwischen $+ 120^0$ und $+ 130^0$ ganz verloren geht. Es löst sich etwas in einer Auflösung von Bernsteinsäure auf und kann daraus durch Verdunstung in Krystallen erhalten werden, die ziemlich reichlich hervorkommen und glänzende Prismen bilden, die sauer reagiren, aber nach dem Waschen mit Alkohol die Zusammensetzung des neutralen Salzes haben.

Das *Talkerdesalz* ist in Wasser löslich und kann durch Verdunsten in prismatischen Krystal-

len erhalten werden, welche 6 Atome oder 43,27 Proc. Wasser enthalten und sich nicht in der Luft verändern. Bei + 100⁰ geht das Wasser grösstentheils weg und bei + 130⁰ wird es wasserfrei.

Wird die Lösung dieses Salzes mit Ammoniak vermischt, so schlägt sich ein weisses pulverförmiges basisches Salz nieder, welches $\dot{M}g^5\ddot{S}c$ ist. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure. Es besteht aus $2\dot{M}g^5\ddot{S}c + 3\dot{\bar{H}}$. Es enthält 10,73 Proc. Wasser, welches erst viel über 100⁰ weggeht.

Das Talkerdesalz gibt mit dem Kalisalze ein Doppelsalz, welches erhalten wird, wenn man sie zu gleichen Atomen auflöst und die in der Wärme concentrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt, wobei es in hexagonalen Doppelpyramiden anschiesst, die aus $\dot{M}g\ddot{S}c + \dot{K}\ddot{S}c + 5\dot{\bar{H}}$ bestehen. Der Wassergehalt beträgt 21,08 Procent. Es ist leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in verdünntem Alkohol, unveränderlich in der Luft. Wird aber das Krystallwasser in der Wärme ausgetrieben, so zerfliesst das wasserfreie Salz nachher in der Luft. Diese beiden Salze scheinen in mehr als in einem Verhältnisse verbunden werden zu können.

Das *Manganoxydulsalz* wird durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in der Säure erhalten. Aus der fleischrothen Lösung erhält man durch freiwillige Verdunstung glänzende, amethystrothe Prismen, welche 4 Atome oder 28,92 Procent Wasser enthalten, die bei + 100⁰ daraus weggehen. Es verändert sich nicht in der Luft und löst sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol.

Eisenoxydsalze. Bernsteinsaures Natron gibt in einer Lösung von neutralem Eisenchlorid einen gelatinösen, reichlichen, rothbraunen Niederschlag, der $\ddot{\text{F}}\text{e}\,\bar{\text{S}}\text{c}^2$ ist. Derselbe ist sehr schwierig auszuwaschen, weil er zusammenbackt und das Wasser nicht durch sich hindurch lässt. Er ist nach dem Trocknen ein dunkel, rothbrauner Körper, der sich leicht pulverisiren lässt, und hartnäckig Wasser zurückhält, was erst bei + 180° völlig daraus weggeht, aber nach dem Erkalten in der Luft sogleich wieder aufgenommen wird. Er ist in geringem Grade in warmem Wasser auflöslich. Essigsäure löst ihn in der Wärme auf. Döpping hält ihn für die Verbindung, welche sich bei Analysen bildet, wenn man Eisen von Mangan durch bernsteinsaures Alkali scheidet. Aber alle Vorschriften, die sich auf das Verfahren dabei beziehen, gehen darauf hinaus, die Bildung gerade dieser Verbindung zu verhindern, dadurch, dass man nicht eher die Lösung ausfällt, als bis sie das basische Eisenchlorid enthält, welches in der Flüssigkeit aufgelöst erhalten werden kann.

Wird diese Verbindung mit einer Lösung von Bernsteinsäure gekocht, so löst sich viel davon auf, aber beim Verdunsten der Lösung scheidet sich das basische Eisensalz ab und die Säure krystallisirt, gelbgefärbt durch Eisenoxyd in der Masse. Alkohol zieht die Säure aus und lässt das basische Eisensalz zurück.

Wäscht man dieses basische Salz kalt mit kaustischem Ammoniak aus, so wird die Säure grösstentheils ausgezogen, während ein basisches Salz $= \dddot{\text{F}}\text{e}^9\,\bar{\text{S}}\text{c}$ zurückbleibt, und durch Behandlung mit

heissem Ammoniak bleibt $\overline{\overline{F}}e^{15}\ddot{S}c$ zurück. Döpping hält es jedoch für unsicher, ob beide bestimmte Verbindungen sind.

Es ist zu bedauern, dass er nicht die Niederschläge untersucht hat, welche durch bernsteinsaures Alkali aus löslichen basischen Eisenoxydsalzen auf bestimmten Verbindungspunkten erhalten werden.

Das *Nickeloxydsalz* schiesst in grünen, warzenähnlichen Krystallen an, welche 4 Atome oder 29,07 Proc. Wasser enthalten, welche bei $+130^{0}$ vollkommen daraus weggehen.

Das *Zinksalz* ist ein unlösliches, weisses, krystallinisches Pulver, welches kein chemisch gebundenes Wasser enthält.

Bleioxydsalze. 1. *Neutrales*, ist ein weisser, wasserfreier Niederschlag, der in der Wärme krystallinisch wird, und sich wenig in Wasser auflöst. 2. ***Basische Salze.*** a) $\dot{P}b^{5}\ddot{S}c^{2} = 2\dot{P}b\ddot{S}c + \dot{P}b$, wird erhalten, wenn man eine heisse Lösung von saurem bernsteinsauren Natron in erhitztes basisches essigsaures Bleioxyd eintropft, wodurch sich ein pflasterähnlicher Niederschlag bildet, der sich mit der Flüssigkeit kneten lässt, so lange er warm ist, aber nach dem Erkalten hart und spröde ist. Nach dem Trocknen lässt er sich zu Pulver reiben. Er scheint kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten oder er verliert es gänzlich bei $+130^{0}$ und fängt zwischen $+220^{0}$ und $+230^{0}$ an gelb zu werden, wobei er als Product einer anfangenden Zersetzung ein wenig Wasser gibt. Bei dieser Gelegenheit hat er die Unzuverlässigkeit eines von Fehling angestellten Versuchs

darzulegen gesucht, nach welchem sich dieses Salz bei + 220° durch Verlust von 1 Atom Wasser in 3 $\dot{Pb} + C^8H^6O^5$ verwandeln sollte, woraus derselbe den Schluss zog, dass die Bernsteinsäure aus $C^8H^6O^5 + \dot{H}$ (2 Atome wasserfreier Bernsteinsäure) zusammengesetzt sei, woraus das Wasseratom erst durch einen solchen Ueberschuss an Basis abgeschieden werden könnte, und dass die Bernsteinsäure also eine mehr basische Säure sei. Fehlings Schluss ist in jeder Beziehung unrichtig, aber da wir aus der Zusammensetzung der Succinschwefelsäure wissen, dass eine Säure aus $C^8H^6O^5$ im Verbindungszustande existirt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass seine Beobachtung richtig sein kann." Aber Döpping hat jedenfalls Recht, dass die Bernsteinsäure in dieser Hinsicht zerstört ist. b) $\dot{Pb}^3\ddot{S}c$ oder $\dot{Pb}\ddot{S}c + 2\dot{Pb}$, hat er eben so zusammengesetzt gefunden, wie ich früher angegeben habe.

Das *Kupferoxydsalz* ist schwer löslich, aber es wird nicht durch doppelte Zersetzung niedergeschlagen, sondern am besten erhalten, wenn man kohlensaures Kupferoxyd in kleinen Portionen nach einander in siedende Bernsteinsäure einträgt. Es ist ein krystallinisches, blaugrünes Pulver, welches sich wenig in Wasser und in Bernsteinsäure auflöst, wiewohl sie sich dadurch grünlich färben. Es ist wasserfreies neutrales Salz.

Das *Quecksilberoxydulsalz* ist unlöslich und schlägt sich, gebildet durch doppelte Zersetzung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, als ein schweres weisses Pulver nieder, welches sowohl Salpetersäure als auch Bernsteinsäure enthält.

Vermischt man aber essigsaures Quecksilberoxydul mit überschüssiger Bernsteinsäure, so erhält man nach dem Verdunsten bis zur Trockne und Ausziehen der freien Bernsteinsäure mit Alkohol ein weisses, in Wasser wenig lösliches Pulver, welches $\dot{H}g\ \ddot{S}c$ ist.

Das *Quecksilberoxydsalz*, gebildet durch Sieden der Säure mit dem Oxyd, ist basisch. Durch doppelte Zersetzung schlagen sich Gemenge bei den angewandten Salzen nieder.

Das *Silberoxydsalz* wird durch doppelte Zersetzung in Gestalt eines weissen, nicht krystallinischen Niederschlags erhalten, der wasserfreies neutrales Salz ist. Schon bei $+ 150^{0}$ fängt es an grüngrau zu werden und darüber hinaus wird es immer dunkler.

Mit *Chromoxyd* und mit *Antimonoxyd* scheint sich die Bernsteinsäure nicht zu vereinigen, nicht einmal geben die sauren Salze mit alkalischer Basis bestimmte Verbindungen, wiewohl sich etwas von den Oxyden in der Flüssigkeit auflöst.

Bernsteinsäure in einer lebenden Pflanze.

Braconnot entdeckte vor mehreren Jahren, dass der Wermuth, Artemisia absinthium, eine eigenthümliche Säure enthalte. Zwenger*) hat jetzt die wichtige Entdeckung gemacht, dass diese Säure Bernsteinsäure ist. Man schlägt das Decoct von Wermuth mit Bleiessig nieder, indem man diesen im Ueberschuss zusetzt, mischt dann ein wenig Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit nicht mehr Lackmuspapier röthet, filtrirt, wäscht den Niederschlag aus, und zersetzt ihn in Wasser durch Wasserstoffsulfid, wobei das meiste Fremde mit

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVIII, 122.

Schwefelblei verbunden bleibt. Das Filtrat wird bis zur Syrupdicke verdunstet und dann mit Aether ausgezogen. Der Aether löst die Säure auf und lässt ein schwarzes Wermuthbitter an dem Glase festklebend zurück. Die gelbe Lösung gibt beim Verdunsten eine gelbliche, krystallisirte Säure, die entweder durch Sublimation oder durch Salpetersäure gereinigt werden kann. Man erhält dann Bernsteinsäure, die mit der Zusammensetzung der gewöhnlichen Säure auch deren Eigenschaften vereinigt. Sie scheint im Wermuth in Gestalt von zweifach-bernsteinsaurem Kali enthalten zu sein.

Gerbsäuren.

Stenhouse*) hat eine Untersuchung über die Gerbsäuren, die in verschiedenen Pflanzen hervorgebracht werden, angestellt und, wie es scheinen will, durch sehr unzweifelhafte Versuche dargelegt, dass eine grosse Anzahl von ungleichen Gerbsäuren oder Gerbstoffen existiren, gleichwie es eine grosse Menge von einander ähnlichen fetten Säuren gibt. Wiewohl sich diese Ansicht schon lange vorher geltend gemacht hat, so liegt doch ein grosses Verdienst in der bestimmten Erforschung dieser Frage und in dem Studium einer jeden Art der verschiedenen Gerbsäuren auf solche Weise, dass dadurch die destinctiven Eigenschaften derselben bekannt werden. Stenhouse hat angezeigt, dass dies der Gegenstand einer Reihe von Abhandlungen werden soll. Die bis jetzt mitgetheilten beschäftigen sich mit den in England von Gerbern und Färbern am meisten angewandten und im Handel vorkommenden, gerbsäurehaltigen Pflanzen, und mit solchen chemischen Prüfungen, dass sie ausweisen,

*) Phil. Mag. XXII, 417. XXIII, 331.

dass deren Gerbsäuren am gewöhnlichsten von ganz verschiedener Art sind.

In Bezug auf die Versuche von C. Hyltén Cavallius, welche ich im Jahresberichte 1842, S. 274, anführte, und zufolge welcher man, durch Anwendung von essigsaurem Eisen, aus eisengrünenden Gerbsäuren schwarzblaue Fällungen sollte hervorbringen und, durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren, die Farbe eines erhaltenen Niederschlags aus Grün in Blau und aus Blau in Grün verwandeln können, führt Stenhouse an, dass diese Reagentien zwar, wie Cavallius angibt, den Farbenwechsel hervorbringen, und dass die grüne Farbe in eine schwarzgraue verändert wird, aber dass er nach der angegebenen Methode in keinem Fall die schwarzblaue Farbe hätte hervorrufen können, welche der Gerbsäure der Galläpfel eigenthümlich ist.

Er hat die Eigenschaften genauer zu bestimmen gesucht, welche die Gerbsäure der Galläpfel auszeichnen, so dass sie stets von anderen Gerbsäuren unterschieden werden kann. Die beiden hauptsächlichsten Eigenschaften sind folgende:

1. Wird sie durch Sieden mit bis zu einem gewissen Grade verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, und fast leichter mit der letzteren als mit der ersteren, in Gallapfelsäure, die sich auflöst und aus der siedend filtrirten Lösung auskrystallisirt, und in zwei schwarzbraune oder schwarze, der Huminsäure in ihren Verhältnissen ähnliche Körper verwandelt, von denen der eine, aber nicht der andere in siedendem Alkohol auflöslich ist.

2. Gibt sie durch trockne Destillation Pyrogallussäure (brenzliche Galläpfelsäure), als deut-

liche Folge einer vorangegangenen Verwandlung in Galläpfelsäure durch den Einfluss der Wärme.

Diese Eigenschaft mangelt anderen Gerbsäuren, und, wenn diese einmal bei der trocknen Destillation ein Destillat hervorbringen, welches die eigenthümlichen Reactionen auf Pyrogallussäure zeigt, so rührt dies von einer Einmengung von Galläpfelsäure her, welche vor der Prüfung abgeschieden werden muss. Zu diesem Zweck fällt man eine starke Infusion von dem gerbstoffhaltigen Pflanzenstoff mit essigsaurem Bleioxyd, zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, verdunstet im Wasserbade bis zur Trockne, und löst den Gerbstoff in der möglichst kleinsten Quantität Wasser auf, wobei die Galläpfelsäure ungelöst bleibt. Wird die Lösung dann eingetrocknet und der Rückstand der trocknen Destillation unterworfen, so bleiben die Kennzeichen der Pyrogallussäure aus, wofern nicht die Gerbsäure zu der Art gehört, welche in den Galläpfeln enthalten ist. — Durch diesen Versuch hat es sich herausgestellt, dass die Gerbsäure in der Eichenrinde nicht von derselben Art ist, wie die in den Galläpfeln.

Die Gerbsäure der Galläpfel hat er bis jetzt nur in diesen und in dem Sumach gefunden.

Die Galläpfelsäure kommt häufig in Menge in Pflanzen vor, welche andere Gerbsäuren enthalten. Die Methoden sich von ihrem Vorhandensein zu überzeugen, sind folgende: 1) Man schlägt den Gerbstoff aus einer Infusion dieser Pflanzen durch gut aufgeweichte Stücke von frischer Haut oder Ochsenblase nieder, was aber nur langsam geschieht und eine Zeit von ein Paar Wochen

erfordert, fällt dann die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd und zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff. 2. Rascher geschieht die oben angeführte Prüfung, wenn man aus dem Extract die Gerbsäure mit sehr wenig Wasser auszieht und dann die Galläpfelsäure in dem ungelösten Rückstande aufsucht, wodurch sie aber nicht so rein erhalten wird, wie nach der ersten Methode.

Die gerbstoffhaltigen Pflanzenstoffe, welche er untersucht hat, sind folgende: Sumach, natürliche Knoppern (Fruchtschalen von Quercus Aegilops), Eichenrinde, Dividivi (Hülsen von Caesalpinia coriaria), Kino, Catechu, Thee, Myrobalanen (Früchte von Terminalia Checbula), Radix Bistortae, Cashew nut (Aeussere Rinde der Nuss von Anacardium longifolium), Rinde vom Granatäpfelbaum, vom Lerchenbaum und von einigen anderen Bäumen, als Birken und Erlen. Die Gerbsäuren in mehreren von diesen werden durch Schwefelsäure unbedeutend gefällt. In Betreff der Einzelheiten seiner Reactionsversuche mit einer jeden muss ich auf die Abhandlung verweisen, indem ich hoffe, in Zukunft über speciellere Versuche mit einer jeden Gerbsäureart berichten zu können.

Ausziehung der Gerbsäure aus Galläpfeln.

Guibourt*) hat lehrreiche Versuche über die Ausziehung der Gerbsäure aus Galläpfeln mit Aether und über die übrigen Bestandtheile derselben angestellt. Pelouze's vortreffliche und leichte Bereitungsmethode der Gerbsäure aus Galläpfeln mittelst Aether ist allgemein bekannt. Man wendet dazu den im Handel vorkommenden rohen Aether an und man erhält, wenn dieser durch

*) Revue Scient. et industr. IX, 32.

die Galläpfel hindurchgegangen ist, zwei Schichten von Flüssigkeiten; von denen die untere schwerere die Gerbsäure enthält. Mit reinem und wasserfreiem Aether erhält man sie nicht. Was ist die Ursache davon? Diese Frage hat Guibourt durch seine Versuche zu beantworten gesucht.

Pelouze hielt einen Wassergehalt in der Gerbsäure für erforderlich um sich mit dem Aether vereinigen zu können. Bei Guibourt's Versuchen verband sich die Gerbsäure mit wasserfreiem Aether, aber die Verbindung wurde ein so dickes Magma, dass sie nicht von dem Galläpfelpulver abgeflossen erhalten werden konnte. Aufgegossener wasserhaltiger Aether verbesserte darauf nicht diesen Zustand. Er schloss daraus, dass es nicht bloss Wasser in dem Aether wäre, welches erfordert wurde, um die Verbindung flüssig zu machen, sondern, dass eine kleine Portion Alkohol darin die wesentliche Bedingung wäre, sie in den richtigen flüssigen Zustand zu versetzen. Nach mehreren Prüfungen blieb er bei einem Gemenge von 20 Theilen reinen Aethers, und 1 Th. 69 procentigen Alkohols stehen, als dem vortheilhaftesten Lösungsmittel für die Gerbsäure der Galläpfel, und womit die grösste Quantität von der schwereren Aetherlösung der Gerbsäure erhalten wird.

Diese Gerbsäure ist nicht absolut rein, sondern sie enthält sehr kleine Quantitäten fremder Stoffe, welche nicht bis zu 1 Procent vom Gewicht der Gerbsäure steigen, nämlich Galläpfelsäure, Ellagsäure, Blattgrün, und ein flüchtiges Oel, welches in grösserer Menge in der oberen leichteren grünen Aetherlösung enthalten ist. Diese letztere

enthält ausser Gerbsäure auch eine bemerkenswerthe Quantität Galläpfelsäure; dieselbe hat ihre grüne Farbe von Blattgrün, und der Geruch, welcher dem von Myrica Gale nicht unähnlich ist und welchen die Masse nach der Verdunstung besitzt, rührt von einer kleinen Quantität eines darin enthaltenen flüchtigen Oels her. Die Gerbsäure kann reiner erhalten werden, wenn man sie nach den Verdunsten des Aethers in einem Gemenge von 2 Theilen Aether und 1 Th. Wasser auflöst.

Zieht man zuerst das Galläpfelpulver mit der vorhin angeführten Aetherflüssigkeit aus und darauf mit Alkohol (Alcool rectifié), so erhält man eine dunkelgelbe Lösung, welche, wenn man sie mit ihrem gleichen Volum Aether vermischt, einen geringen, gelben, glänzenden Niederschlag gibt, der aus zwei Säuren besteht, von denen eine die bereits schon früher bekannte Ellagsäure ist, welche dem Niederschlage ein krystallisirtes Ansehen gibt und sich unter dem Mikroskope als aus platten, farblosen, rhomboidalen Krystallen bestehend darstellt, die sich leicht von denen der Galläpfelsäure unterscheiden lassen, indem diese gerade, rechtwinklige Prismen bildet. Das Mikroskop zeigt zwischen diesen Krystallen eine formlose, gelbe Masse, welche Guibourt als eine neue Säure angibt, die er *Acide luteogallique* nennt.

Diese neue Säure ist in abgeschiedenem Zustande, gleichwie die Ellagsäure, weder in Wasser und in Alkohol, noch in Aether auflöslich, wiewohl sie durch Mitwirkung der übrigen Bestandtheile vom Alkohol aufgenommen wird. Man scheidet sie durch Auflösen in kaustischem

Kali, welches dadurch eine gelbe Farbe bekommt. Diese Lösung lässt man Kohlensäure aus der Luft anziehen, wodurch sich ellagsaures Kali niederschlägt, und, wenn dieses aufgehört hat sich zu vermehren, so wird die Flüssigkeit abfiltrirt und mit Salzsäure übersättigt, die die gelbe Säure unverändert abscheidet. Eine weitere Beschreibung der Eigenschaften dieser Säure ist noch nicht mitgetheilt worden.

Die Resultate seiner Analyse der Aleppo-Galläpfel geben die folgenden approximativen Zahlen, wobei ich in Rücksicht auf die Scheidungsmethode dieser Bestandtheile auf die Abhandlung verweisen muss.

Gerbsäure	65,0
Galläpfelsäure	2,0
Ellagsäure . . / Neue gelbe Säure	2,0
Blattgrün und flüchtiges Oel	0,7
Braunes Alkoholextract . .	2,5
Gummi	2,5
Stärke	2,0
Pflanzenfaser	10,5
Flüssiger Zucker . . / Albumin . . . . . / Schwefelsaures Kali . / Chlorkalium . . . . / Galläpfelsaures Kali / Galläpfelsaure Kalkerde / Oxalsaure Kalkerde / Phosphorsaure Kalkerde .	1,3
Wasser	11,5
	100,0.

Eigenthümliches Verhalten der Gerbsäure in der Aepfelrinde.

Heumann*) hat ein bemerkenswerthes Verhalten der Gerbsäure aus der Wurzelrinde von Prunus Malus angegeben. Ausser der Gerbsäure kommt in dieser Rinde sehr viel Galläpfelsäure vor, aber die Gerbsäure darin hat ganz andere Eigenschaften wie die aus Galläpfeln. Fällt man eine starke Infusion dieser Rinde mit Salzsäure, so scheidet sich eine gelbe Verbindung ab. Setzt man dann Salzsäure in schwachem Ueberschuss hinzu und digerirt damit lange Zeit bei einer Temperatur, die nicht völlig bis zum Sieden steigt, so wird der Niederschlag allmälig roth, mehrere Farbennuancen von Roth durchlaufend, bis er zuletzt durch Scharlachroth in den schönsten Purpur übergeht. Wird er dann abfiltrirt, so besitzt er nach dem Waschen und Trocknen folgende Eigenschaften: Er ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol mit prächtig carmoisinrother Farbe, und Wasser schlägt ihn daraus grösstentheils in rothen Flocken nieder, während das Liquidum rosenroth bleibt. Mit derselben Farbe löst er sich auch in Essigsäure auf und wird daraus durch Wasser gefällt. Von kaustischem Kali wird er mit rother Farbe aufgelöst und daraus durch Kochsalz in rothen Flocken gefällt. Er löst sich nicht in Oxalsäure, Weinsäure, Citro-säure. Die Lösung in Alkohol wird durch ...cker mit rother Farbe gefällt.

...kann fragen, welchen Antheil die in der ...re gefällten Lösung vorhandenen an... ...n dieser Metamorphose haben?

*) ...R. XXXI, 324.



Barreswil*) hat darzulegen gesucht, dass die schwarzblaue Farbe des galläpfelsauren und gerbsauren Eisens nicht unmittelbar von diesen Säuren abhänge, sondern auf dem. S. 216 angeführten Verhältnisse zwischen Oxyd und Oxydul in dem Salze, was dadurch hervorgebracht wird, dass ein Theil von der Galläpfelsäure auf Kosten des Eisenoxyds zerstört wird, indem sich dieser zu Oxydul reducirt, womit auch die bereits schon angeführte Existenz eines blauen schwefelsauren Eisens sehr gut übereinstimmt.

Galläpfelsaures Eisen.

Stenhouse**) hat eine Untersuchung über die Pyrogallussäure angestellt. Er bereitet sie durch trockne Destillation des Wasserextracts von Galläpfeln, ausgeführt ganz auf dieselbe Weise, wie Mohr für die Sublimation der Benzoësäure aus Benzoë angegeben hat (Jahresb. 1841, S. 286). Die eiserne Pfanne wird auf einer Sandkapelle so genau wie möglich in einer Temperatur von + 185° erhalten. Das Gas der Säure geht durch das Papier, welches das brenzliche Oel einsaugt, gerade so wie bei der Benzoësäure. Das Extract gibt, wenn es wohl ausgetrocknet angewandt und die Operation recht sorgfältig ausgeführt wird, $10\frac{1}{8}$ Proc. Pyrogallussäure, grösstentheils ganz farblos, zum Theil etwas gelblich aber leicht durch Umsublimiren zu reinigen.

Pyrogallussäure.

Die Säure enthält kein chemisch gebundenes Wasser; in Wasser aufgelöst und daraus angeschossen ist sie ebenfalls wasserfrei. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul gibt sie bekanntlich ohne

*) Journ. f. prakt. Chem. XXX, 379.

**) Ann. d. Chem. u. Pharmac. XLV, 1.

Trübung eine so tief blaue Flüssigkeit, dass sie im concentrirtem Zustande schwarz ist. Enthält aber das Salz Oxyd, oder wird es in der Luft höher oxydirt, so fängt die Lösung an sich ins Grüne zu ziehen. Durch Verdünnung mit Wasser wird sie klar und deutlicher blau. Eisenoxydsalz wird dadurch dunkler gelb oder roth. Tropft man eine Lösung der Säure in Kalkmilch, so entsteht an der Stelle ein schön purpurfarbener Fleck, der sich bald in Braun verändert. Diese beiden Reactionen sind leichte Erkennungsmittel dieser Säure, selbst wenn sie in geringer Menge vorhanden ist. Sie reducirt die Salze von Gold, Platin und Silber und schlägt daraus das Metall nieder.

Stenhouse behauptet, dass sie nicht mit Alkalien verbunden werden könne und er führt einen Versuch an, wo sie aus einer im luftleeren Raume verdunsteten Lösung in Ammoniak braun und ammoniakfrei angeschossen war. Diese Angabe ist in so fern richtig, als die Säure in Berührung mit Luft durch das Alkali zerstört wird, welches kohlensauer wird, während sich die Lösung braun färbt, was auch mit der Galläpfelsäure stattfindet. Inzwischen habe ich schon vor langer Zeit diese Säure untersucht, wo ich sie noch für eine durch Sublimation von Gerbstoff gereinigte Galläpfelsäure hielt, und habe gezeigt *), dass sie mit Alkalien vereinigt werden kann und Kohlensäure aus denselben austreibt, auch habe ich aus der concentrirten Säure mit kohlensaurem Ammoniak ein fast völlig farbloses Salz dargestellt.

---

*) Afh. i Fysik, Kemi och Miner. V, 589.

Stenhouse hat die Pyrogallussäure analysirt und dadurch dasselbe Resultat erhalten, wie ich und späterhin **Pelouze**. Ich betrachtete sie zusammengesetzt aus $C^6H^6O^3$ auf den Grund ihrer Sättigungscapacität. **Stenhouse** führt einen Versuch an, in Folge dessen er sie als aus $C^8H^8O^4$ bestehend betrachtet. Er fällte eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit Pyrogallussäure und fand, dass 100 Theile von dem Bleisalze 57,18 Th. Bleioxyd enthielten. 56,78 stimmt mit $\dot{Pb}C^8H^8O^4$ überein. Ich fällte essigsaures Bleioxyd mit pyrogallussaurem Ammoniak und erhielt ein weisses krystallinisches Pulver, welches 63,3 Proc. Bleioxyd enthielt, und welches ausserdem durch Verbrennung analysirt wurde. Durch Behandlung desselben in einer verschlossenen und angefüllten Flasche mit kaustischem Ammoniak wurde ein basisches Bleisalz erhalten, welches 84,08 Proc. Bleioxyd enthielt. Das erstere entspricht $\dot{Pb}C^6H^6O^3$ und das letztere $\dot{Pb}^3C^6H^6O^3$. Welche Ansicht ist nun die richtige? **Stenhouse** hat vermuthlich meine Versuche nicht gekannt. Wir haben bei der Citronensäure gesehen, dass diese Säure unter ähnlichen Umständen ein saures Salz gibt, welches $= 4\dot{Pb}\ddot{Ci} + \ddot{Ci}$ ist. Das von **Stenhouse** beschriebene Salz kann damit analog zusammengesetzt sein aus 3 Atomen neutralem Salz und 1 Atom Säure, wenn $\ddot{Pg}$ 1 Atom der Säure bedeutet, $= 3\dot{Pb}\ddot{Pg} + \ddot{Pg}$. In diesem Fall ist seine Formel und das daraus folgende Atomgewicht nicht richtig.

Pectinsäure.

Ich führte (im Jahresberichte 1842, S. 277) die Untersuchungen über die Zusammensetzung

der Pectinsäure an, welche bis dahin angestellt worden waren, so wie die verschiedenen Resultate, zu welchen sie geführt hatten, und welche eine neue analytische Untersuchung in Anspruch zu nehmen schienen, um zu entscheiden, welches von ihnen der Wahrheit am nächsten komme. Eine solche Untersuchung ist nun von Fromberg*) vorgenommen worden. Derselbe hat freie Pectinsäure, pectinsaures Bleioxyd und pectinsaures Kupferoxyd analysirt. Die eigentliche Frage betraf den Kohlenstoffgehalt, welchen sowohl Regnault als auch Fremy nicht über 43,6 Proc. fand, von allen drei nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet. Fromberg hat 6 Analysen angestellt, von denen die niedrigste 45,12 und die höchste 45,98 Proc. Kohlenstoff nach der älteren Berechnung gab. Vier Analysen gaben 45,12 45,14 45,18 und 45,23 Proc. Daraus folgt, dass Mulder's Formel = $C^{12}H^{16}O^{10}$ die richtigen relativen Proportionen ausdrückt. Berechnet man diese Formel nach C = 75,12, so wird die Zusammensetzung:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff . .	12	45,045
Wasserstoff . .	16	4,989
Sauerstoff . .	10	49,966,

und das Atomgewicht = 2001,28. Im Uebrigen muss bemerkt werden, dass das Atomgewicht nicht als entschieden angesehen werden kann, weil schon Fremy gezeigt hat, dass Pectin, Pectinsäure und Metapectinsäure einerlei Zusammensetzung haben, das Pectin ohne Vereinigungsstreben zu

*) Scheikundige Underzoek. II, 32.

Säuren, aber mit einem Streben sich mit pectinsauren Salzen zu vereinigen, wodurch es also selten möglich wird, diese frei davon zu erhalten, und die Metapectinsäure mit einer grossen und bestimmten Neigung sich mit Basen zu vereinigen. Aus allem diesem wird es wahrscheinlich, dass das Pectin = $C^{24}H^{32}O^{20}$, die Pectinsäure = $C^{12}H^{16}O^{10}$ und die Metapectinsäure = $C^{6}H^{8}O^{5}$ ist. Es ist möglich, dass Pectin und Metapectinsäure einerlei Formel haben, und dass die Pectinsäure aus 1 Atom Metapectinsäure besteht, gepaart mit 1 Atom von dem indifferenten Pectin. Das Pectin ist dann aus Zucker oder Stärke gebildet, indem daraus 1 Aequivalent Wasserstoff austrat.

Chinovasäure.

Winckler*) hat die Chinovasäure (Jahresb. 1844, S. 345) auch in der China Piton und in der Rinde von Esenbeckia febrifuga gefunden, so dass die in der letzteren vermuthete Pflanzenbase, das Esenbeckin, dadurch in eine entgegengesetzte Klasse von Körpern übergegangen und zu einer schon lange bekannten Säure geworden ist. Sie kann aus diesen Rinden nicht, wie aus der Chinanova, durch Kalkmilch ausgezogen werden, sondern sie muss entweder aus der Rinde oder noch vortheilhafter aus deren Alkoholextract durch Aether ausgezogen werden.

Guajacsäure.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1843, S. 246, dass Thierry aus dem Guajacharze eine krystallisirende Säure ausgezogen hat, die durch Sublimation gereinigt werden kann. Jahn**) hat eine

*) Buchn. Rep. Z. R. XXXI, 51 und 332.

**) Archiv d. Pharm. XXXIII, 257.

Vergleichung dieser Säure mit der Benzoësäure angestellt, woraus folgt, dass sie nicht gleich krystallisiren, dass sie sich nicht gleich gegen Wasser, Alkohol, Alkali, Schwefelsäure u. s. w. verhalten, und er schliesst daraus, dass die Guajacsäure Benzoësäure sei, verunreinigt durch ein Harz, welches ihr bei der Sublimation folge, und welches die Ursache des verschiedenen Verhaltens sei. Aber der Beweis, dass es sich so dabei verhalte, fehlt gänzlich. Diese Thatsachen mögen daher, bis dieser Beweis geführt sein wird, als Wahrscheinlichkeiten betrachtet werden, dass sie nicht einerlei Säure sind.

Euphorbia-säure.

Riegel*) hat in der Euphorbia cyparissias eine krystallisirende Säure gefunden, welche er als neu betrachtet und *Euphorbiasäure* nennt.

Er digerirte die zerstampften Blätter und Blumen dieser Pflanze, nachdem sie von ihrer Wurzel und dem dickeren Theil des Stengels befreit worden war, mit ein wenig verdünnter Essigsäure, presste das Flüssige aus und kochte dies zur Abscheidung von Satzmehl auf (wobei die Essigsäure zur Coagulirung des Albumins hinderlich war), filtrirte, sättigte mit Ammoniak, filtrirte den Niederschlag (was dieser war, ist nicht angegeben worden) ab, concentrirte, mischte ein wenig Salpetersäure hinzu und setzte darauf in der Wärme salpetersaures Bleioxyd hinzu. Beim Erkalten schoss dann eine ziemliche Quantität von unregelmässigen Krystallen eines Bleisalzes an, welches euphorbiasaures Bleioxyd war. Dasselbe gab nach dem Waschen, Auflösen in siedendem Wasser und

*) Jahrb. d. Pharm. VI, 165.



Zersetzen mit Wasserstoffsulfid eine Auflösung der Säure in Wasser, woraus sie durch langsame Verdunstung in farblosen, warzenförmig gruppirten Nadeln angeschossen erhalten wurde. Sie ist geruchlos, schmeckt und reagirt sauer, löst sich leicht in Wasser, etwas weniger leicht in Alkohol. Das Kalisalz krystallisirt in farblosen Tafeln, die einen milden Salzgeschmack haben und in der Luft etwas feucht werden. Auch mit Natron und mit Ammoniumoxyd gibt sie krystallisirende leichtlösliche Salze. Die Salze von Baryterde und Kalkerde sind schwerlöslich oder unlöslich. Ihre Salze mit alkalischer Basis fällen die Salze von Eisen, Zinn, Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber. Es ist durchaus zu voreilig, zu entscheiden, ob sie wirklich eine neue Säure ist.

Bebeerusäure.

Maclagan*) hat in der Bebeerurinde (S. Bebeerin unter den vegetabilischen Salzbasen) eine eigenthümliche Säure, die Bebeerusäure, gefunden, welche darin mit zwei Pflanzenbasen verbunden ist. Die Rinde wird mit Wasser allein oder mit einem Zusatz von Essigsäure ausgezogen, die Basen daraus durch Ammoniak niedergeschlagen, die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag gewaschen, dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Säure über Schwefelsäure verdunstet, und der braune Rückstand mit Aether ausgezogen, in welchem sich nicht das Färbende auflöst. Beim Verdunsten der Aetherlösung bleibt die Säure in Gestalt einer weissen krystallinischen Masse zurück,

*) Ann. der Ch. und Pharm. XLVIII, 116.

welche Wachsglanz hat. Sie zerfliesst allmälig in der Luft zu einem Syrup. Etwas über + 200° lässt sie sich zu Büscheln von weissen Nadeln sublimiren. Mit Kali und Natron gibt sie zerfliessliche, in Alkohol lösliche Salze, dagegen mit den alkalischen Erden sehr schwerlösliche Salze, die sich niederschlagen, gleichwie auch das Bleioxydsalz, welches bis zu einem geringen Grade in Alkohol auflöslich ist.

Usninsäure. Knop.[*]) hat in verschiedenen Flechten der Gattungen Usnea, Parmelia, Evernia, Cladonia und Lecanora eine neue Säure entdeckt, die er nach dem Genus Usnea *Usninsäure* nennt.

Zur Bereitung dieser Säure sind Usnea florida, hirta oder plicata mit gleichem Vortheil anwendbar. Diese Flechten werden zerschnitten oder zerhackt, und mehrere Tage lang mit Aether macerirt, worin sich die Säure auflöst. Der Aether wird abdestillirt, bis nur noch eine geringere Quantität von der Flüssigkeit übrig ist, die man noch warm mit ein wenig warmem Alkohol versetzt und erkalten lässt, wobei sich die Säure in schwefelgelben Krystallen abscheidet, die man nach dem Abgiessen der Mutterlauge durch Waschen mit heissem Alkohol von Harz befreiet, wodurch man sie rein erhält.

Auf diese Weise wird sie in prismatischen Krystallen erhalten, die eine rein schwefelgelbe Farbe haben, die ursprünglich der Säure angehört. Die Krystalle geben ein blasser gefärbtes Pulver, welches durch Reiben stark elektrisch wird. Bei + 200° schmilzt sie zu einem klaren

---

*) Götting. gelehrte Anzeig. 1844. Nr. 2—3. p. 9—24.

gelben Liquidum, welches beim Erkalten krystallisirt. Wenige Grade darüber fängt sie an sich zu verflüchtigen und zu zersetzen, wobei sich ein brennbarer Dampf entwickelt, der die Athmungsorgane heftig angreift, und einen eigenthümlichen Geruch verbreitet. Er setzt ausserdem unzerstörte Säure in Prismen und Blättern ab, die auf diese Weise ziemlich gross erhalten werden können. In dem Destillationsgefässe bleibt eine schwer verbrennliche Kohle zurück.

Die Usninsäure stösst das Wasser von sich ab und ist darin unlöslich. In gewöhnlichem Alkohol löst sie sich kaum merklich auf, so dass sie mit siedendem Alkohol ohne bemerkenswerthen Verlust abgewaschen werden kann. In kaltem Aether ist sie nicht sehr löslich, in siedendem löst sie sich in grösserer Menge auf, und sie schiesst daraus beim Erkalten in spröden Krystallen an. Wird die Säure aus der Lösung eines ihrer Salze durch eine stärkere Säure niedergeschlagen, so scheidet sie sich fast ganz weiss ab, aber sie wird durch Schmelzen und durch Auflösen in Aether wieder gelb. Sie ist auflöslich in fetten und flüchtigen Oelen, und schiesst daraus, wenn die Lösung in der Wärme gesättigt war, beim Erkalten an. Sie verändert sich nicht durch Chlor. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie unverändert aufgelöst. Wird die Säure mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, so löst Alkohol aus dem Niederschlage usninsauren Baryt auf. Von Salpetersäure wird sie im Sieden zerstört.

Sie bildet mit Alkalien, Erden und Metalloxyden eigenthümliche Salze, die von ungefärbten Basen farblos sind. Aber sie verträgt keinen Ue-

berschuss von kaustischem Alkali, ohne dass sie sich durch Einwirkung auf Kosten der Luft zersetzt und, gleichwie ein grosser Theil der eigenthümlichen Stoffe in den Flechten, eine Menge von Farbennuançen durchzugeben. Die Usninsäure nimmt, wenn man sie in starkem und überschüssigem kaustischen Kali aufgelöst hat, durch den Zutritt der Luft allmälig eine karminrothe Farbe an. Der rothe Körper, in welchen sie jetzt verwandelt ist, wird durch Säuren mit goldgelber Farbe niedergeschlagen. Erhitzt man diesen gelben Körper bis zum Schmelzen, so gibt er Wasser ab und färbt sich wieder karminroth. Schwefelsäure löst ihn mit derselben Farbe, aber Wasser fällt daraus wieder das frühere gelbe Hydrat. Dies löst sich in kaustischem Kali mit derselben rothen Farbe und diese verändert sich nicht durch Einwirkung von Wasserstoffsulfid.

Lässt man die Einwirkung der Luft auf die Kalilösung fortdauern, so verändert sich die schöne rothe Farbe in Braun, und Säuren schlagen dann daraus einen braunen Körper nieder, und nach noch länger fortgesetzter Einwirkung der Luft fällen Säuren daraus eine theerähnliche Masse, die nach dem Trocknen schwarz und klebend ist.

Mit Ammoniak findet dieselbe Veränderung statt, aber viel langsamer, und man erhält Gemenge von ungleich weit vorgeschrittenen Verwandlungen.

Die Usninsäure zersetzt kohlensaure Alkalien im Sieden und man erhält dadurch ihre Salze ohne Einmengung von Metamorphosen-Producten, wiewohl selbst die Lösungen dieser Salze in Wasser allmälig auch durch den Zutritt der Luft verändert werden.



Das *Kalisalz* wird erhalten, wenn man die Säure mit weniger kohlensaurem Kali kocht, als sie sättigen kann. Beim Erkalten schiesst daraus dann das in kaltem Wasser schwer lösliche Salz in seideglänzenden, farblosen Schuppen an, die nach dem Auflösen in siedendem Wasser umkrystallisirt werden können. War die Säure nicht vorher durch siedenden Alkohol völlig von Harz befreit worden, so ist es viel schwieriger, das Salz krystallisirt zu erhalten. Das Salz enthält Krystallwasser, welches unter + 100° daraus weggeht, welches aber nicht quantitativ bestimmt wurde. Das trockne Salz enthält 11,05 Proc. Kali.

Das *Natronsalz* verhält sich dem Kalisalze ähnlich, aber es wird viel leichter zersetzt. Blosses Sieden scheidet gelbe Flocken von einem sauren Salze ab.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird am besten gebildet, wenn man die Usninsäure mit wasserfreiem Alkohol anrührt und trocknes Ammoniakgas hineinleitet, worauf man die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Man erhält dieses Salz auch, wenn man die Säure in Pulverform mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak übergiesst. Das Salz bleibt dann in dem überschüssigen kohlensauren Alkali ungelöst, aber es ist in Wasser auflöslich und löst sich allmälig darin beim Waschen auf. Beim Kochen mit Wasser geht Ammoniak weg.

Das *Barytsalz* wird durch Vermischung des Kalisalzes mit einer Lösung von Chlorbarium erhalten. Es schlägt sich in Flocken nieder, verwandelt sich aber in krystallinische weisse Schuppen. Es enthält Krystallwasser, welches daraus

unter + 100° weggeht. Der Barytgehalt in dem trocknen Salze wurde = 17,32 bis 17,47 Procent gefunden.

Alle diese Salze enthalten Krystallwasser und lösen sich, so lange sie wasserhaltig sind, in starkem Alkohol auf, aber in wasserfreiem Zustande sind sie darin unlöslich. Man kann das Barytsalz, wenn es nicht rein ist, durch Auflösen in Alkohol umkrystallisiren, aber das daraus angeschossene Salz ist wasserfrei und nicht eher wieder darin auflöslich, als bis es seinen Wassergehalt wieder aufgenommen hat. Die Salze der übrigen Erden und Metalloxyde mit dieser Säure, hervorgebracht durch doppelte Zersetzung, sind unlösliche flockige Niederschläge, die nicht krystallinisch werden; aber sie lösen sich im Ueberschuss vom Kalisalze, allem Anschein nach zu Doppelsalzen.

Das *Kupferoxydsalz* ist ein grasgrüner Niederschlag, der nach dem Trocknen durch Reiben elektrisch wird. Der Gehalt an Kupferoxyd darin wurde = 10,2 10,28 bis 10,43 Procent gefunden.

Sowohl die Säure als auch das Kupferoxydsalz wurden durch Verbrennung analysirt mit folgenden Resultaten (C = 75,12):

	Die Säure.			Das Kupfersalz.		
	Gefunden.	Atome.	Berechnet.	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	63,80	38	63,90	57,20	38	75,5
Wasserstoff	4,85	34	4,75	4,38	34	4,3
Sauerstoff	31,35	14	31,35	28,20	14	28,2
			Kupferoxyd	10,20	1	10,0

Atomgewicht = 4466,72. Nach diesem Atomgewicht enthält das Kalisalz 11,66 und das Barytsalz 17,66 Proc. Basis, was ziemlich gut mit den Versuchen übereinstimmt.

Knop bemerkt, dass diese Säure im krystallisirten Zustande wasserfrei ist, aber er vermuthet doch, dass sie sich mit Wasser vereinigen könne, dieses aber leicht wieder verliere. Diese Verbindung wäre in dem weissen flockigen Niederschlage zu suchen gewesen, welchen Salzsäure in usninsaurem Kali hervorbringt, dessen Farblosigkeit gerade auszuweisen scheint, dass er die wasserhaltige Säure ist, deren gelbe Farbe beim Austreiben des Wassers durch Schmelzen wiederkommt. Er wirft ferner die Frage auf, ob nicht vielleicht die Säure ein Paar Aequivalente Wasserstoff weniger enthalten und $= C^{18}H^{16}O^{7}$ sein könnte, so dass die dargestellten Salze zweifach-usninsaure wären? Diese Frage verdient eine fernere Untersuchung, wobei der Wassergehalt der wasserhaltigen Säure, wenn die durch Salzsäure niedergeschlagene ein solches Hydrat ist, am leichtesten die Antwort darauf geben würde.

Die Usninsäure wird in den Flechten von gelben und grünen Harzen begleitet, welche sich unter Beihülfe von Alkali in rothe Farbstoffe verwandeln, die sich aber von dem rothen Farbstoff der Usninsäure dadurch unterscheiden, dass sie, gleichwie die rothen Farben im Lackmus, durch Schwefelwasserstoff gebleicht werden.

Der rothe Farbstoff, in welchen sich die Usninsäure unter der Einwirkung von Alkali auf Kosten der Luft verwandelt, findet sich natürlich in mehreren Flechten fertig gebildet. Knop hat ihn durch Ammoniak aus Cladonia digitata, macilenta und bellidiflora ausgezogen, und dessen Verhalten gegen kaustisches Kali und gegen Schwe-

felsäure vollkommen mit dem durch Alkali hervorgebrachten übereinstimmend gefunden.

Lecanorsäure. Rochleder und Heldt*) haben eine ähnliche Arbeit über einige andere Flechten ausgeführt. Sie ist, so zu sagen, eine Fortsetzung von Schunk's schöner Arbeit (Jahresb. 1844. S. 491).

Sie haben gefunden, dass die in den Flechten vorkommenden krystallinischen Stoffe, gleichwie die Usninsäure, eher in die Klasse der Säuren gehören, als zu den indifferenten Pflanzenkörpern, und dadurch sind sie zu einer vortrefflichen und leichten Methode gekommen, sie aus diesen Flechten auszuziehen. Diese Methode besteht darin, dass sie wasserhaltigen Alkohol mit kaustischem Ammoniak, zuweilen mit kaustischem Kali vermischen, und damit die Flechte übergiessen. Nach einigen Minuten ist der Gehalt an diesen eigenthümlichen Körpern darin aufgelöst. Man filtrirt dann durch Leinwand, verdünnt mit einem Drittheil Wasser, sättigt das Ammoniak mit Essigsäure, wodurch das von dem Ammoniak ausgezogene niedergeschlagen wird, was in dem jetzt wasserhaltigeren Alkohol fast völlig unlöslich ist. Der Niederschlag wird mit Wasser durch Abgiessen gewaschen, bei + 100° getrocknet und in siedendem wasserfreien Alkohol aufgelöst, woraus man ihn dann krystallisirt bekommt. Die Krystalle werden mit wasserhaltigem Alkohol gewaschen und umkrystallisirt, wenn dies erforderlich ist. Zuweilen ist es der Fall, dass ein solcher Körper von einem andern begleitet ist, der sich nicht in Aether auflöst. Findet dies statt,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVIII, 1.

so muss eine Lösung in Aether vorangehen. Das darin Unlösliche beträgt gewöhnlich eine geringe Menge.

Parmelia prunastri Ach. gibt, wenn man sie auf diese Weise behandelt, Schunk's Lecanorin, welches sie analysirt haben, und dessen Zusammensetzung und Eigenschaften sie mit den Angaben dieses Chemikers übereinstimmend fanden. Sie haben die von mir berichtigte Formel für das Lecanorin angenommen, nämlich $= C^{18}H^{16}O^{8}$. Ausserdem haben sie Schunk's Beobachtung bestätigt, dass sich das Lecanorin mit Basen vereinigt, und in Bezug darauf haben sie den Namen in *Lecanorsäure* verändert. Sie untersuchten das Bleisalz derselben und fanden es zusammengesetzt aus $\dot{P}b + C^{18}H^{16}O^{8}$. Bei dieser Untersuchung, kann man jedoch die Bemerkung machen, dass sie nur den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff angegeben haben, die wohl übereinstimmen, aber sie haben nicht die Quantität von Bleioxyd darin durch Versuche ausgemittelt. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man eine siedende Lösung von Lecanorsäure in Alkohol mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol vermischt. Der Niederschlag ist den Bleioxyd-Verbindungen der fetten Säuren sehr ähnlich und in Alkohol wenig auflöslich. Da bei der Fällung dieses Salzes Essigsäure in der Lösung frei wird, so ist es wohl möglich, dass es auf 1 Atom Bleioxyd zwei Atome Lecanorsäure enthält, so dass die Formel dafür $= C^{9}H^{8}O^{4}$ wäre.

Die Lecanorsäure gab bei der trocknen Destillation Orcin, mit Zurücklassung von sehr wenig Kohle, aber verunreinigt durch ein wenig Brandöl.

felsäure vollkommen mit dem durch Alkali hervorgebrachten übereinstimmend gefunden.

Lecanorsäure. Rochleder und Heldt*) haben eine ähnliche Arbeit über einige andere Flechten ausgeführt. Sie ist, so zu sagen, eine Fortsetzung von Schunk's schöner Arbeit (Jahresb. 1844. S. 491).

Sie haben gefunden, dass die in den Flechten vorkommenden krystallinischen Stoffe, gleichwie die Usninsäure, eher in die Klasse der Säuren gehören, als zu den indifferenten Pflanzenkörpern, und dadurch sind sie zu einer vortrefflichen und leichten Methode gekommen, sie aus diesen Flechten auszuziehen. Diese Methode besteht darin, dass sie wasserhaltigen Alkohol mit kaustischem Ammoniak, zuweilen mit kaustischem Kali vermischen, und damit die Flechte übergiessen. Nach einigen Minuten ist der Gehalt an diesen eigenthümlichen Körpern darin aufgelöst. Man filtrirt dann durch Leinwand, verdünnt mit einem Drittheil Wasser, sättigt das Ammoniak mit Essigsäure, wodurch das von dem Ammoniak ausgezogene niedergeschlagen wird, was in dem jetzt wasserhaltigeren Alkohol fast völlig unlöslich ist. Der Niederschlag wird mit Wasser durch Abgiessen gewaschen, bei + 100° getrocknet und in siedendem wasserfreien Alkohol aufgelöst, woraus man ihn dann krystallisirt bekommt. Die Krystalle werden mit wasserhaltigem Alkohol gewaschen und umkrystallisirt, wenn dies erforderlich ist. Zuweilen ist es der Fall, dass ein solcher Körper von einem andern begleitet ist, der sich nicht in Aether auflöst. Findet dies statt,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVIII, 1.

so muss eine Lösung in Aether vorangehen. Das darin Unlösliche beträgt gewöhnlich eine geringe Menge.

Parmelia prunastri Ach. gibt, wenn man sie auf diese Weise behandelt, Schunk's Lecanorin, welches sie analysirt haben, und dessen Zusammensetzung und Eigenschaften sie mit den Angaben dieses Chemikers übereinstimmend fanden. Sie haben die von mir berichtigte Formel für das Lecanorin angenommen, nämlich $= C^{18}H^{16}O^{8}$. Ausserdem haben sie Schunk's Beobachtung bestätigt, dass sich das Lecanorin mit Basen vereinigt, und in Bezug darauf haben sie den Namen in *Lecanorsäure* verändert. Sie untersuchten das Bleisalz derselben und fanden es zusammengesetzt aus $\dot{P}b + C^{18}H^{16}O^{8}$. Bei dieser Untersuchung, kann man jedoch die Bemerkung machen, dass sie nur den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff angegeben haben, die wohl übereinstimmen, aber sie haben nicht die Quantität von Bleioxyd darin durch Versuche ausgemittelt. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man eine siedende Lösung von Lecanorsäure in Alkohol mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol vermischt. Der Niederschlag ist den Bleioxyd-Verbindungen der fetten Säuren sehr ähnlich und in Alkohol wenig auflöslich. Da bei der Fällung dieses Salzes Essigsäure in der Lösung frei wird, so ist es wohl möglich, dass es auf 1 Atom Bleioxyd zwei Atome Lecanorsäure enthält, so dass die Formel dafür $= C^{9}H^{8}O^{4}$ wäre.

Die Lecanorsäure gab bei der trocknen Destillation Orcin, mit Zurücklassung von sehr wenig Kohle, aber verunreinigt durch ein wenig Brandöl.

Auf dieselbe Weise wird sie durch Einwirkung von Alkali ebenfalls in Orcin verwandelt, wie schon Schunk gefunden hat.

Sie bestätigten auch dessen Erfahrung, dass Lecanorsäure, wenn man ihre gesättigte siede Lösung in Alkohol mit Salzsäure oder vefelsäure versetzt, Pseuderythrin (Kane's rin, Jahresb. 1843, S. 368) gibt. Aber sie einen sehr bemerkenswerthen Schritt wei- Schunk, und zeigten, dass dieser Kör- norsaures Aethyloxyd ist. Man erhält rbindung am besten, wenn Salzsäuregas iedende gesättigte Lösung der Lecanor- Alkohol bis zur Sättigung eingeleitet d dann der Ueberschuss an Salzsäure- heils im Wasserbade davon abgedun- Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, h eine schwarzgrüne, harzähnliche welche hauptsächlich aus Pseude- Kocht man diese mit Wasser lieses siedend davon abgegossen, ein wenig von einem schwarz- en Körper ungelöst zurück, und ung schiesst beim Erkalten le- yd in glänzenden irisirenden unlöslich in kaltem Wasser durch Umkrystallisiren voll- . Löst man es in Baryt- t die Lösung nach dem opfen kaustischen Kali's, n zuerst übergehenden it in der Retorte trübt ryt, die Lecanorsäure nd wenn die Lösung

nach dem Vermischen mit Ammoniak mit der Luft in Berührung kommt, so entsteht die bekannte rothe Farbe. Diese Zusammensetzung erklärt auch Kane's Erfahrung, dass das Pseuderythrin, bei seinen Versuchen damit, allmälig verschwand.

Es wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,12):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	61,22	22	60,873
Wasserstoff	6,38	26	5,976
Sauerstoff	32,40	9	33,151

oder aus:

$$\begin{array}{lcl} \text{1 Atom Lecanorsäure} & = & 18C + 16H + 8O \\ \text{1 Atom Aethyloxyd} & = & 4C + 10H + O \\ \hline & = & 22C + 26H + 9O. \end{array}$$

Die Cladonia rangiferina, die Rennflechte, gibt, wenn man sie auf die angeführte Weise mit Alkohol behandelt, einen anderen krystallisirenden Körper, den sie aus $C^{38}H^{34}O^{14}$ zusammengesetzt fanden = 64,01 Kohlenstoff, 4,83 Wasserstoff und 31,16 Sauerstoff. Aber sie stellten damit keine weitere Versuche an, da sie wussten, dass sich Knop mit dessen Untersuchung beschäftigte. Usnea barbata Fries, die Bartflechte, enthielt denselben Körper.

Chrysophansäure.

Aus der Parmelia parietina zog wasserhaltiger Alkohol mit ein wenig Kali eine gelbe krystallisirende Säure aus, die schon vor vielen Jahren von Schrader entdeckt und nachher von Herberger (Jahresb. 1836, S. 328) studirt wurde, welche sie *Chrysophansäure* nannten. Nach dem Ausfällen mit Essigsäure wurde sie wieder in kalihaltigem Alkohol aufgelöst und von neuem daraus niedergeschlagen, wobei ein wenig Harz

in der Auflösung zurückblieb. Dann wurde sie aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und gab beim langsamen Erkalten goldglänzende Krystalle, die dem Jodblei höchst ähnlich sind. Sie lässt sich theilweise sublimiren, aber ein Theil davon wird dabei zerstört. Sie ist unlöslich in Wasser, aber mit gelber Farbe in Alkohol und in Aether auflöslich. Ihre Verbindungen mit Alkali sind roth, aber schwer löslich in Wasser und leichtlöslich in Alkohol. Durch Einkochen mit Kalihydrat im Ueberschuss bis zur Trockne wird sie nicht zerstört. Während der Concentrirung schlägt sich das Kalisalz in blauen, sich ins Violette ziehenden Flocken nieder. Das Ammoniumoxydsalz verliert beim Sieden Ammoniak, indem sich die Säure niederschlägt. Mit Baryt und mit Bleioxyd gibt sie rothe Niederschläge, die Kohlensäure aus der Luft anziehen und dann durch die freigewordene Säure gelb werden. Wird eine siedende Lösung der Säure in Alkohol mit einer Alkohollösung von basischem essigsauren Bleioxyd gefällt, so schlägt sich eine geringe Menge von einem gelbweissen Pulver nieder, welches auf Zusatz von siedendem Wasser und fortgesetztes Sieden verschwindet, während sich ein flockiger karminrother Niederschlag bildet, der nach dem Auswaschen mit Wasser, Trocknen und Zerreiben dem Zinnober ähnlich ist. Er zieht sehr schnell Kohlensäure aus der Luft an und wird gelb. Es wurden darin 56,7 und 59,3 Proc. Bleioxyd gefunden. Er kann nicht mit Alkohol ausgewaschen werden, indem er dadurch zersetzt wird; wie, ist nicht angegeben worden. Die Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus ($C = 75,12$):

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	68,175	10	68,222
Wasserstoff	4,590	8	4,533
Sauerstoff	27,235	3	27,245

Die Chrysophansäure verändert sich nicht durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure, aber durch concentrirte wird sie in einen rothen Körper verwandelt, der sich in Ammoniak mit einer prächtig violetten Farbe auflöst, und nicht daraus durch Säuren niedergeschlagen wird. Wird der rothe Körper mit kaustischem Kali gekocht, so färbt er sich violett ohne aufgelöst zu werden.

Sie konnten den karminrothen Körper nicht auffinden, welchen Herberger (Jahresb. 1836, S. 326) ausser der gelben Säure gefunden zu haben angibt; dagegen fanden sie, dass die Flechte, nachdem daraus die Säure auf die angegebene Weise ausgezogen worden ist, einen gelben, weichen, in Alkohol auflöslichen Körper enthält, der nach dem Verdunsten des Alkohols einem Firniss ähnlich zurückbleibt.

Zimmetschwefelsäure.

Ich führte im Jahresberichte 1841, S. 307, an, dass Herzog eine gepaarte Säure aus Zimmetsäure und Schwefelsäure hervorgebracht hat. Dieselbe ist jetzt von ihm *) genauer beschrieben worden. Löst man 1 Theil Zimmetsäure in 8 bis 12 Th. Nordhäuser Schwefelsäure auf, und verdünnt man dann die Lösung mit Wasser, so schlägt sich nichts daraus nieder, oder nur eine geringe Quantität von einem braunen Pulver, und dabei hat sich keine schweflige Säure entwickelt. Bei der Vermischung mit Wasser wird sehr wenig

*) Journ. f. pract. Chem. XXIX, 51.

Wärme entwickelt. Man sättigt dann mit kohlensaurem Baryt, und hat nach dem Filtriren zimmetschwefelsauren Baryt in der Lösung. Darauf kann man durch einen genau getroffenen Zusatz on Schwefelsäure den Baryt daraus niederschla-
n und die Säure in der Lösung erhalten, aber
rzog zieht es vor, sie durch basisches essig-
es Bleioxyd niederzuschlagen und das Bleisalz
ı Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Die Lö-
vird zuerst im Wasserbade und darauf im
en Raume verdunstet. Sie gibt keine Kry-
oondern sie trocknet zu einer formlosen
ı, die einen Stich ins Gelbe hat und +100°
ohne dabei an Gewicht etwas zu verlie-
ist wasserhaltige Zimmetschwefelsäure.
hwach feucht in der Luft, ist leicht-
Vasser und in Alkohol, und ihre Lö-
t schwach säuerlich. Die Alkohol-
'ie Säure, wenn sie freiwillig ver-
gen, durchsichtigen, prismatischen
welche Krystallwasser enthalten,
eren Raume verlieren, während
Dieses Wasser soll 6 Atome
'alle werden in der Luft feucht,
'0° das Krystallwasser, und
ı sie darüber hinaus erhitzt,
und aromatisch riechende
e schwierig verbrennbare
sich aber ohne Rückstand
+100° getrocknete Säure
funden aus (C = 75,12):

Atome.	Berechnet.
18	47,372
16	3,498

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Sauerstoff	14,603	4	14,014
Schwefelsäure	34,670	2	35,116.

Atomgewicht = 2854,33. Diese Zusammensetzung gleicht auf dem ersten Blick 2 Atomen Schwefelsäure, 1 Atom Zimmetsäure und 1 Atom Wasser. Aber so ist ihre Zusammensetzung nicht. Wird die Säure mit einer Basis gesättigt, so nimmt sie 2 Atome Basis auf und verliert 2 Atome Wasser. Nimmt man von $C^{18}H^{16}O^{4}$ zwei Atome Wasser weg, so bleibt $C^{18}H^{12}O^{2}$ übrig, oder genau dasselbe Oxyd, was als Paarling in der Zimmetsalpetersäure (Jahresb. 1842, S. 259) enthalten ist. 1 Atom wasserfreie Schwefelsäure hat sich also mit 1 Atom Wasser vereinigt, was auf Kosten von Bestandtheilen der Säure gebildet worden ist, und das dadurch entstandene Oxyd hat sich dann mit 2 Atomen wasserhaltiger Schwefelsäure vereinigt, so dass die Formel für die Zusammensetzung der Säure $= C^{18}H^{12}O^{2} + 2\dot{H}\dddot{S}$ ist. Vereinigt sich die Säure mit Basen zu neutralen Salzen, so werden diese beiden Wasseratome gegen 2 Atome von der Base ausgewechselt, und das Salz besteht aus 2 Atomen schwefelsaurem Salz, gepaart mit 1 Atom von $C^{18}H^{12}O^{2}$. Es kann immer die Frage aufgeworfen werden, ob nicht die Säure $= C^{9}H^{6}O + \dot{H}\dddot{S}$ und die Zimmetsalpetersäure $= 2C^{9}H^{6}O + \dot{H}\ddot{\ddot{N}}$ sein könnte? Aber unsere Kenntnisse gestatten keine bestimmte Antwort darauf, das eine ist eben so möglich wie das andere.

Herzog behandelte die Zimmetschwefelsäure mit Salpetersäure und fand, dass sie in der Kälte nicht auf einander einwirken; aber schon bei + 50°

entwickelte sich Stickoxydgas in Menge, ohne die geringste Bildung von Bittermandelöl. In der heissen Flüssigkeit zeigten sich kleine Krystallflitter, die beim Erkalten verschwanden, beim Erhitzen wieder zum Vorschein kamen. Die so behandelte Säure gab aber dennoch keinen schwefelsauren Baryt durch Chlorbarium. Herzog scheint nicht den interessanten Fall, welchen er hier vor sich hatte, richtig wahrgenommen zu haben, dass nämlich die Salpetersäure auf den Paarling einwirkte und dessen Zusammensetzung veränderte, ohne dass dieser aufhörte ein Paarling der Schwefelsäure zu bleiben, und dass er also eine ganz neue gepaarte Schwefelsäure hervorbrachte, deren Paarling der Zusammensetzung nach unbekannt ist. Dieses Verhalten der gepaarten Schwefelsäuren, dass nämlich Salpetersäure den Paarling darin in einen anderen Körper umändert, der fortfährt mit der Schwefelsäure gepaart zu bleiben, ist nicht ungewöhnlich. Ich habe schon vor langer Zeit gezeigt, dass die Indigschwefelsäure durch Behandlung mit Salpetersäure in eine rothbraune gepaarte Säure übergeht, ohne dass Schwefelsäure frei wird. Diese Veränderungen der gepaarten Schwefelsäuren auf Kosten von Salpetersäure verdienen gewiss der Gegenstand von Untersuchungen zu werden.

Salze von der Zimmetschwefelsäure. Die Zimmetschwefelsäure gibt sowohl neutrale als auch saure Salze. Die Formel der neutralen ist, wenn $\dot{R}$ die Base bedeutet $= C^{18}H^{12}O^{2} + 2\dot{R}\dddot{S}$ und die der sauren $= C^{18}H^{12}O^{2} + \dot{H}\dddot{S} + \dot{R}\dddot{S}$. Das *Kalisalz* wird durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Kali erhalten, oder auch durch Zer-

setzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali. Es trocknet zu einer formlosen Salzmasse ein, die in der Luft feucht wird, ohne flüssig zu werden. Es ist völlig neutral und sehr leichtlöslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol. Nach dem Trocknen im luftleeren Raume enthält es 1 Atom oder 2,95 Proc. Wasser.

Wird es mit 1 Atom von der Säure versetzt, oder vermischt man seine Lösung mit Salzsäure, so schiesst daraus das *saure Salz* in feinen, zusammengewachsenen Nadeln an, was ebenfalls in Alkohol löslich ist.

Barytsalze. Das neutrale setzt sich beim Verdunsten in Gestalt einer unregelmässigen Salzkruste ab, welche 2 Atome oder 4,8 Proc. Wasser enthält, und welche, einmal abgesetzt, in Wasser fast unlöslich ist. Es verliert sein Wasser bei + 100°. Das saure Salz wird erhalten, wenn man das vorhergehende mit Wasser kocht, dem man ein wenig Salpetersäure zugesetzt hat, worauf das saure Salz beim Erkalten in feinen und schönen Krystallnadeln anschiesst, die 2 Atome oder 5,7 Proc. Wasser enthalten, welches sie bei + 100° verlieren, indem sie ein mattes Ansehen bekommen. Es verändert sich nicht in der Luft und ist schwer auflöslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol.

Das *Silbersalz* wird durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Silberoxyd und Verdunstung im luftleeren Raume erhalten, worauf es als eine formlose, graue, glänzende, spröde Masse zurückbleibt, welche in Wasser, in Salpetersäure und in Ammoniak auflöslich ist. Das Salz verträgt keine Verdunstung in der Wärme,

indem es dadurch bei einer gewissen Concentration in eine gelatinöse Masse verwandelt wird.

Campherschwefelsäure.

Walter*) hat einige weitere Untersuchungen über die Campherschwefelsäure (Jahresb. 1842, S. 272) mitgetheilt. Diese Säure bildet sich aus Camphersäure und Schwefelsäure, aber während sich in der vorhergehenden Säure bei der Bildung des Paarlings der Säure 1 Aequivalent Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff zu Wasser vereinigt, tritt aus der Kampfersäure 1 Atom Kohlenstoff, und 1 Atom Sauerstoff als Kohlenoxydgas aus, welches unter Brausen weggeht. Die Camphersäure besteht aus $C^{10}H^{14}O^{3}$; wird dann 1 Atom Kohlenoxyd abgezogen, so bleibt $C^{9}H^{14}O^{2}$ übrig, was sich als Paarling mit 1 Atom wasserhaltiger Schwefelsäure zu Campherschwefelsäure vereinigt, deren Formel $= C^{9}H^{14}O^{2} + \dot{H}\dddot{S}$ ist. Ich bemerkte in dem angeführten Jahresberichte, dass Dumas und Walter diese gepaarte Schwefelsäure ganz einfach als eine Camphersäure betrachten, worin 1 Atom Kohlenstoff durch 1 Atom schwefliger Säure ersetzt worden ist $= \frac{C^{9}}{\ddot{S}} + H^{14}O^{3}$, und diesen Beweis für die Richtigkeit der metaleptischen Ansichten hält Walter noch fest.

Um diese gepaarte Säure hervorzubringen, giesst man concentrirte Schwefelsäure in eine Schale am besten von Platin, die nicht mehr als bis zur Hälfte damit gefüllt wird, und löst darin unter stetem Umrühren fein geriebene Camphersäure auf. Man muss einen grossen Ueberschuss an Schwefelsäure anwenden. Nordhäuser und was-

*) Ann. de Ch. et de Phys. IX, 177.

serfreie Schwefelsäure veranlassen gewöhnlich die Entwicklung von schwefliger Säure, indem sie eine gelbe Lösung geben, und sie eignen sich also weniger gut zur Bereitung der Campherschwefelsäure.

Nachdem die Lösung geschehen ist, hat sich noch keine gepaarte Säure gebildet, und wenn man dann schon die Flüssigkeit verdünnen wollte, so würde sich die Camphersäure wieder abscheiden. Man erhitzt dann die Lösung bis zu + 65°, wodurch eine lebhafte Entwicklung von Kohlenoxydgas stattfindet, welches weggeht, und dessen Entwicklung so heftig werden kann, dass die Masse übersteigt, wenn man sie nicht einige Augenblicke aus dem Bade herausnimmt. Es geht ungefähr eine Stunde darauf hin, ehe alle Gasentwickelung beendet ist, welche ausserdem durch fortwährendes Umrühren erleichtert werden muss. Das entwickelte Gas enthält weder schweflige Säure noch Kohlensäure, wenn man die vorgeschriebene Temperatur nicht überschreitet. Aber dessen ungeachtet wird die Camphersäure auch noch auf eine andere Weise zersetzt, wodurch das erhaltene Liquidum eine grüne oder braune Farbe angenommen hat. Man verdünnt die Säure auf die Weise, dass man sie in einen grossen Ueberschuss von Wasser tropft und sie dann einige Tage lang in Ruhe stehen lässt. Dabei setzt sich dann theils unveränderte Camphersäure und theils ein grüner Körper ab. Die geklärte Flüssigkeit wird dann abfiltrirt und im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, welche wegen der in der Lösung vorhandenen reichlichen Menge von Wasser von Zeit zu Zeit erneuert werden muss. Dabei

schiesst die gepaarte Säure in grünen Krystallen an, welche einem Kupfersalze gleichen und durch den erwähnten grünen Körper verunreinigt sind, der sich nicht völlig abgeschieden hatte und welcher ihnen mit einer besonderen Hartnäckigkeit anhängt. Man hat nun über der angeschossenen Säure eine Mutterlauge von Schwefelsäure, die abgegossen wird, worauf man die Krystalle auf einem gut ausgebrannten Ziegelstein oder auf grauem Papier trocknen lässt. Dann werden die Krystalle zerbrochen, um sie von der Schwefelsäure, welche sie im Innern eingeschlossen enthalten können, zu befreien, indem man sie von Papier einsaugen lässt. Dann löst man sie in einem sehr starken Alkohol auf und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung. Die saure Mutterlauge, welche dann übrig bleibt, lässt man abtropfen. Darauf werden die Krystalle in neuem Alkohol aufgelöst und damit so oft wiederholt umkrystallisirt, bis sie fast farblos geworden sind. Dann löst man sie in Wasser und verdunstet die Lösung im Wasserbade bis zu einer angemessenen Consistenz, um wieder anzuschiessen. Die erhaltenen Krystalle lässt man auf Papier abtropfen und in der Luft trocken werden.

Es verdient untersucht zu werden, ob nicht die leichteste Methode, die Säure in farblosen Krystallen zu erhalten, darin bestehe, dass man die rohe Säure mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, die Bleioxydlösung abfiltrirt, bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdunstet und nun in Alkohol tropft, worin sich das Bleioxydsalz niederschlägt, was mit Alkohol gewaschen und dann durch Schwefelsäure zersetzt wird, indem die Cam-

pherschwefelsäure besser aus einer Mutterlauge auszukrystallisiren scheint, welche ein wenig freie Schwefelsäure enthält.

Die so krystallisirte Säure enthält 2 Atome oder 12,49 Proc. Krystallwasser = $C^9H^{14}O^2 + \dot{H}\ddot{S} + 2\dot{H}$, welche sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure zugleich mit der Krystallform verliert. Die dann zurückbleibende Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	43,01	9	42,82
Wasserstoff	6,42	16	6,34
Sauerstoff	18,90	3	19,05
Schwefelsäure	31,68	1	31,79.

= $C^9H^{14}O^2 + \dot{H}\ddot{S}$. Atomgewicht = 1576,1.

Die krystallisirte Säure bildet sechsseitige, farblose Prismen, schmeckt scharf sauer und greift die Zähne an. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt sie zwischen + 160° und + 165°, während sie roth wird, darüber hinaus schwärzt sie sich und verflüchtigt sich zuletzt in Gestalt von reichlichen weissen Ringen ohne Rückstand. Sie ist leicht löslich in Wasser, und sowohl von der krystallisirten als auch von der ihres Krystallwassers beraubten Säure werden Splitter auf die Oberfläche des Wassers geworfen, und bewegen sich darauf während ihrer Lösung umher, ungefähr so wie buttersaurer Baryt. Die Säure ist löslich in wasserfreiem Alkohol und in Aether, wenig löslich in warmem Terpenthinöl und unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Sie löst sich ohne Zersetzung in Salpetersäure, die auch im Sieden nicht dadurch zersetzt wird. Salzsäure löst sie in der Kälte wenig

auf, aber etwas mehr, wenn man sie damit erhitzt. Schwefelsäure löst sie in der Kälte ebenfalls wenig auf, aber bei + 60° wird sie davon aufgenommen, und in noch höherer Temperatur wird die Lösung geschwärzt, indem sich die Säure zersetzt. Mit wasserfreier Schwefelsäure gibt sie eine blutrothe Lösung, worin ein Theil der Säure zerstört ist. Leitet man Chlor in eine Lösung der Säure, so schlägt sich daraus ein dickflüssiger ölartiger Körper nieder, welcher Chlor enthält. Brom bewirkt eine ähnliche Veränderung; Jod verändert sie nicht.

Das *Kalisalz* wird am besten erhalten, wenn man eine Lösung der Säure in starkem Alkohol mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol sättigt, wobei sich das Salz allmälig abscheidet in Gestalt von feinen Nadeln, durch welche das Liquidum allmälig erstarrt. Dieses Salz ist wasserfrei $= C^9H^{14}O^2 + \dot{K}\ddot{S}$. Es schmeckt stechend, kühlend und bitter, ist völlig neutral und leicht löslich in Wasser, indem das, was davon übrig bleibt, auf der Oberfläche umherspringt, wie die Säure selbst. Es ist wenig löslich in Alkohol und in Aether.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird durch Sättigung der Säure mit Ammoniak und durch freiwillige Verdunstung erhalten. Es schiesst in sternförmig zusammen gewachsenen Nadeln an, welche 2 Atome Krystallwasser enthalten, verliert leicht Ammoniak, reagirt sauer, löst sich leicht in Wasser und ein wenig auch in Alkohol.

Das *Barytsalz* wird durch Sättigung der rohen Säure mit kohlensaurem Baryt nicht recht rein

erhalten, weil es nicht krystallisirt und es sich also mit dem vermischt, was der kohlensaure Baryt nicht von den fremden Stoffen ausfällt. Man muss es daher mit der reinen Säure bereiten. Es trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, die sich während des Trocknens vom Glase abschuppt, ist farblos, schmeckt unangenehm scharf salzig und zugleich ein wenig süsslich. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser, ist leicht löslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol.

Das *Bleioxydsalz* ist dem vorhergehenden ähnlich, schmeckt aber süss. In Wasser ist es leicht löslich und in Alkohol unauflöslich. Da Walter angibt, dass es nach dem Verbrennen Bleioxyd zurücklasse ohne anzuführen, dass dieses Schwefelsäure enthalte, so dürfte dies wohl als ein Schreibfehler anzusehen sein.

Das *Kupferoxydsalz* ist grün und schiesst in grün gefärbten Warzen an. Es enthält 2 Atome Krystallwasser.

Durch Fällung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit dem Barytsalze erhält man ein Doppelsalz, dessen Lösung im luftleeren Raume unverändert verdunstet werden kann, aber beim Verdunsten in der Luft schwefelsauren Baryt absetzt.

Das *Silberoxydsalz* ist löslich, aber weniger als die vorhergehenden, und gibt beim Verdunsten gelbliche Krystallkrusten, die kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Sie lösen sich wenig in kaltem, aber etwas mehr in siedendem Alkohol auf.

Vegetabilische Salzbasen. Einwirkung derselben auf die Polarisationsebene des Lichts.

Bouchardat*) hat verschiedene von den ve-

*) Ann. de Ch. et de Phys. IX, 213.

getabilischen Salzbasen Versuchen mit polarisirtem Lichte unterworfen, nämlich Morphin, Strychnin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Narkotin. In Betreff der Einzelheiten der Versuche muss ich auf die Abhandlung verweisen, indem ich hier nur die allgemeinsten Resultate anführe.

Alle diese Pflanzenbasen drehen die Polarisationsebene sowohl in solchen Auflösungen, worin sie frei sind, als auch, wenn sie sich darin mit Säuren verbunden haben, wiewohl diese gewöhnlich die Drehung der Polarisationsebene etwas vermindern. Von den angeführten wird sie durch alle, blos Cinchonin ausgenommen, nach Links gedreht. Strychnin wirkt genau doppelt so stark, wie Brucin. Freies Narkotin dreht sie nach links, aber mit einer Säure gesättigt nach rechts, und wird die Lösung davon mit Ammoniak bis zur völligen Sättigung der Säure versetzt, so fährt die Flüssigkeit doch fort, die Ebene nach Rechts zu drehen. Chinin dreht in seinen Salzen die Ebene stärker nach links, als wenn es frei ist. Cinchonin dreht sie sowohl frei als auch in Verbindung mit Säuren nach rechts. Piperin und Harnstoff sind ohne alle Einwirkung auf die Polarisationsebene.

Bereitung des Morphins.

Ich führte im Jahresberichte 1842, S. 314, eine von Mohr erfundene Methode an, um Morphin ohne Anwendung von Alkohol rein und mit wenig Kosten darzustellen. Bei dieser Methode wird das Morphin zuerst mit gelber Farbe angeschossen erhalten, worauf man es reinigt durch Auflösen in Salzsäure und Vermischen mit siedender Kalkmilch im Ueberschuss, wodurch eine Lösung von Morphin-Kalk gebildet wird, die man abfiltrirt

und siedend heiss mit Salmiak niedergeschlagen wird.

Bei dieser Operation geschieht es sehr leicht, dass die Kohlensäure der Luft während des Siedens und Filtrirens kohlensauren Kalk und damit gleichzeitig auch das mit dem Kalk verbundene Morphin niederschlägt. Zur Vermeidung dieses Verlustes hat Herzog*) vorgeschlagen, das Morphin in kalter verdünnter Kalilauge aufzulösen, die Lösung mit thierischer Kohle zu schütteln, bis die Farbe fast völlig verschwunden ist, dann zu filtriren, die Kohle auszuwaschen, die durchgegangene Flüssigkeit bis zum Sieden zu erhitzen und mit einer ebenfalls heissen concentrirten Lösung von Salmiak zu vermischen, bis das Kali dadurch gesättigt worden ist. Das Gemisch setzt dann, wenn man es zur Verdunstung des Ammoniaks bei Seite stellt, das Morphin in grossen, farblosen Krystallen ab.

Entdeckung der Gegenwart von Opium in einem damit gemischten Heilmittel.

Merck**) gibt folgende Methode an, um in einem Gemische die Gegenwart von Opium zu entdecken. Man setzt zuerst ein wenig Kali hinzu und schüttelt die Flüssigkeit damit gut durch. Dann setzt man Aether zu und schüttelt damit. Nachdem sich der Aether wieder abgeschieden hat, taucht man einen weissen Papierstreifen hinein und lässt ihn trocken werden, und wiederholt dies noch einige Male. Darauf befeuchtet man das Papier mit ein wenig Salzsäure und hält es in den Dampf von siedendem Wasser, wodurch das Papier je nach der verschiedenen Quantität

*) Archiv d. Pharm. XXXIII, 158.

**) Buchn. Rep. Z. R. XXXI, 107.

von Opium eine mehr oder weniger stark rothe Farbe annimmt. Diese Reaction hängt aber nicht vom Morphin ab, sondern von dem im Opium vorkommenden, von Merk entdeckten Körper, den derselbe Porphyroxin genannt hat (Jahresb. 1839, S. 399). — Merck bemerkt bei dieser Gelegenheit, dass seine frühere Angabe (Das. S. 399), nach welcher das Porphyroxin, wenn es aus seiner Lösung in einer Säure durch Alkali niedergeschlagen worden ist, wodurch man es weiss erhält, von Essigsäure mit rother Farbe aufgelöst werden sollte, unrichtig sei. Es löst sich farblos darin auf und wird nicht einmal im Sieden mit dieser Säure roth.

Strychnin. E. Marchand*) gibt als ein leichtes Erkennungszeichen des Strychnins an, dass, wenn ein Körnchen davon mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, die mit $\frac{1}{100}$ Salpetersäure versetzt worden ist, zusammenreibt, sie sich ohne sichtbare Farbenveränderung vereinigen, dass aber die Masse, wenn man ihr das geringste Stückchen Bleisuperoxyd zusetzt, sogleich schön blau wird, was bald darauf durch Violett und Roth in rein Gelb übergeht. Keine von den übrigen Pflanzenbasen zeigte etwas Aehnliches.

Chinin. Pagani**) gibt als leichte Bereitungsmethode des salzsauren Chinins an, dass man 1 Theil von dem schwefelsauren Salz mit 3 Th. Kochsalz zersetzt. Geschieht dies in Alkohol, so erhält man das salzsaure Chinin, wenn Wasser zugesetzt wird, in nadelförmigen Krystallen. In Wasser

*) Journ. de Pharm. et de Ch. IV, 200.

**) Pharm. Centralbl. 1843, p. 767.

dagegen schiesst es in Gestalt von kleinen Linsen an. Die Zersetzung erfordert Sieden und 56 Mal so viel Wasser als angewandtes Chininsalz.

Den im vorigen Jahresberichte, S. 356, mitgetheilten Angaben über das valeriansaure Chinin hat Bonaparte*) noch folgende hinzugefügt: Es wird am besten auf die Weise bereitet, dass man eine concentrirte Lösung von Chinin in Alkohol mit Valeriansäure im geringen Ueberschuss versetzt, die Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volum Wassers verdünnt, gut damit durchschüttelt und höchstens bei + 50° verdunstet, wobei das Salz allmälig bis auf dem letzten Tropfen in schönen Octaëdern daraus anschiesst. Zuweilen, aber selten, hat er es unter anderen Umständen in Hexaëdern oder in seideglänzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Das Salz enthält 1 Atom oder 3⅛ Proc. Wasser, welches bei + 90° daraus weggeht, während es schmilzt. Die geschmolzene Masse ist farblos und nach dem Erkalten glasähnlich. In höherer Temperatur wird daraus die Säure ausgetrieben, worauf die Masse nach dem Erkalten durch eingemengtes freies Chinin trübe wird. Die öl-artigen Tropfen, welche sich beim Einkochen einer Lösung von valeriansaurem Chinin niederschlagen, sind nichts anderes, als dasselbe wasserfreie Salz, welches in diesem Zustande seine Löslichkeit verloren hat. Sowohl dieses als auch das glasähnliche werden durch Auflösen in Alkohol, Vermischen mit Wasser und Verdunsten wieder krystallisirt erhalten.

---

*) Journ. de Ch. Med. IX, 330.

Robert*) hat versucht, aus dem Harn von Personen, welche gegen intermittirende Fieber schwefelsaures Chinin eingenommen hatten, das Chinin auszuziehen, und dies ist ihm auch geglückt. Er vermischte den Harn mit einer Lösung von Kaliumjodid, KI^2, wodurch das Chinin in Gestalt einer braunen Masse gefällt wurde, welche Kaliumjodid und jodwasserstoffsaures Chinin enthielt. Dieselbe wurde ausgewaschen, in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, filtrirt und das Chinin daraus durch kaustisches Ammoniak niedergeschlagen, gewaschen, von Neuem in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit Kohle behandelt und verdunstet, wobei schön angeschossenes, farbloses schwefelsaures Chinin erhalten wurde.

Chinoidin. Winckler**) hat das bei der Bereitung der Chinabasen abfallende unreine Gemisch von diesen mit dem harzartigen Körper, welcher Chinoidin genannt worden ist, untersucht. Er fand, dass durch Zusammenreiben desselben mit einem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure die Basen nicht zerstört werden, wohl aber die fremden Stoffe, womit sie gemengt sind. Er überliess das Gemisch einige Tage lang sich selbst, verdünnte es dann mit vielem Wasser, filtrirte, fällte die Basen im Sieden mit kohlensaurem Natron aus und wusch sie mit heissem Wasser. Darauf löste er sie in warmer verdünnter Essigsäure, die nicht hinreichte die Basen völlig zu sättigen. Nach dem Entfärben mit Kohle wurde ein nicht kry-

*) Journ. de Pharm. et de Ch. III, 197.

**) Jahrb. f. pract. Pharmac. VI, 65.

stallisirendes, ziemlich farbloses, harzähnliches Salz erhalten, welches, wenn es in ein schwefelsaures Salz verwandelt wurde und die krystallisirenden schwefelsauren Salze daraus abgeschieden worden waren, ein nicht krystallisirendes gummi- oder harzähnliches Salz gab, welches den Geschmack des schwefelsauren Chinins und ganz dieselbe Zusammensetzung wie dieses hatte. Winckler betrachtet es als eine eigenthümliche isomerische Modification vom Chinin, in welcher es die Eigenschaft verloren hat, krystallisirende Salze zu geben.

Mag dies richtig beurtheilt oder die Base eine andere als Chinin sein, so ist doch die Beobachtung von Wichtigkeit, und man muss hoffen, dass dies bald durch fortgesetzte und erweiterte Versuche erforscht werde.

Chinovatin ist Aricin.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 371, an, dass Manzini*) in der China de Jaen eine neue Pflanzenbase entdeckt habe, die er analysirte und Chinovatin nannte. Winckler hat diese Base aus derselben Chinarinde ausgezogen und gefunden, dass sie eine wunderbare Aehnlichkeit mit einer anderen Base besitzt, welche Pelletier und Corriol in einer falschen China de Calisaya 1828 entdeckt und 1832 beschrieben**) und analysirt haben, und welche zuerst den Namen Cusconin bekam und nachher Aricin genannt wurde. Auch stellte sie Winckler damals aus dieser Rinde dar. Als er dann die Analyse von Pelletier mit der von Manzini verglich, welche hier neben einander gestellt sind,

*) Buchn. Rep. Z. R. XXXI, 249.

**) Ann. de Ch. et de Phys. LI, 185. Jahresb. 1834. S. 265.

	Pelletier.	Manzini.
Kohlenstoff . .	71,0	69,77
Wasserstoff . .	7,0	6,96
Stickstoff . . .	8,0	7,37
Sauerstoff . .	14,0	15,90,

und gleichzeitig in Erinnerung brachte, dass Pelletier nach C=76,42 und Manzini nach C=75,0 rechnete, so wurde es ganz klar, dass sie einerlei Körper sind, zumal die geringe Verschiedenheit in dem Kohlenstoffgehalte leicht ein auf der einen oder anderen Seite begangener Beobachtungsfehler sein kann. Es scheint also keinem Zweifel unterworfen zu sein, dass wir unter den vegetabilischen Salzbasen des Chinovatin auszustreichen haben.

Solanin. Wackenroder*) hat auf den Solanin-Gehalt der während der Winter- und Frühlings-Monate hervorschiessenden Kartoffelkeime aufmerksam gemacht, und eine leichte Methode angegeben, um diese Pflanzenbase in grosser Menge daraus darzustellen. Man erhält diese Keime aus Kartoffel-Niederlagen im Frühjahr in so grosser Menge, dass das Material als nichts kostend angesehen werden kann. Sie werden zerschnitten und in 3—4 oder mehrere Theile getheilt. Dann legt man einen Theil nach den anderen in eine Porcellanschale und giesst Wasser darauf, welches mit Schwefelsäure ziemlich stark sauer gemacht worden ist, und welches gerade so hoch darauf steht, wie die zerschnittenen Keime. Damit diese keinen gar zu grossen Raum einnehmen, legt man auf sie einige reine Kieselsteine oder Bleigewichte.

*) Archiv d. Pharm. XXXIII, 59.

Nach 12 bis 18 stündiger kalter Maceration wird die Flüssigkeit abgegossen und die Keime mit den Händen ausgedrückt. Die Flüssigkeit giesst man darauf auf den zweiten Theil der Keime, und fährt damit so fort, bis alle Theile der Reihe nach auf diese Weise behandelt worden sind. Die zuletzt abgegossene Flüssigkeit hat gewöhnlich eine etwas bräunliche Farbe; man lässt sie einige Tage lang stehen, damit sie sich klärt, und filtrirt sie dann durch Leinwand, auf die man zuletzt auch den Absatz zum Abtropfen bringt.

Die klare Flüssigkeit vermischt man mit kleinen Portionen Kalkhydrat nach einander und rührt sie damit gut durch, bis sie zuletzt anfängt alkalisch zu reagiren. Sie färbt sich dabei in Folge einer Portion von aufgelöster Gerbsäure blau, welche Farbe bald darauf durch Grün in Braun übergeht. Den Kalkniederschlag lässt man 24 Stunden lang darin liegen; er hat dann gewöhnlich einen Stich ins Gelbe. Dann bringt man ihn auf ein leinenes Tuch, wäscht ihn aus und trocknet ihn in gelinder Wärme, worauf man ihn mehrere Male nach einander mit 48 procentigem Alkohol auskocht, den man siedend und so rasch wie möglich abfiltrirt, wobei es schwierig zu verhindern ist, dass nicht ein Theil von dem Solanin im Filtrum in krystallinischen Flittern anschiesst. Aus der letzten Abkochung schiesst beim Erkalten nichts an. Die geklärten Alkohollösungen werden bis auf $\frac{1}{4}$ Rückstand abdestillirt, worauf er beim Erkalten zu einem gelblichen gelatinösen Klumpen erstarrt, der dem Opodeldoc ähnlich aussieht, und welcher beim Trocknen hornartig wird. Derselbe enthält etwas mehr Solanin, als das, was

sich beim Erkalten aus dem Alkohol krystallinisch niedergeschlagen hat.

Diese beiden Zustände des Solanins sind schon von Otto und von Reuling beschrieben und der amorphe von einem fremden, dem Solanin eingemengten Stoff abgeleitet worden. Wackenroder hat hierüber einige Untersuchungen angestellt und zieht daraus das Resultat, dass, wenn auch der gelbe hornartige Theil des Solanins durch die Bereitungsweise mit einem fremden Körper verunreinigt sei, dieser doch nicht die Ursache des amorphen Zustandes sein könne, indem, wenn man den krystallisirenden Theil in siedendem Alkohol bis zur Sättigung auflöse, während des Erkaltens ein Theil wieder krystallinisch anschiesse, aber der in der erkalteten Lösung zurückgebliebene Theil nach dem Abdestilliren eben so amorph, opodeldocähnlich und nach dem Trocknen hornartig erhalten werde, während sich dieses amorphe Solanin, wenn man es in Säure auflöse, die Auflösung durch Kalkhydrat niederschlage und in siedendem Alkohol bis zur Sättigung wieder auflöse, beim Erkalten ebenfalls krystallinisches Solanin liefere. Es scheint also daraus zu folgen, dass sie verschiedene isomerische Modificationen oder Verbindungen mit einem verschiedenen Wassergehalt sind. Das hornartige gibt, wenn man es in siedendem Alkohol auflöst, beim Erkalten nichts Krystallinisches.

Baumann*) hat Wackenroder's Methode dadurch verbessert, dass er Salzsäure, anstatt der Schwefelsäure, anwendet, wodurch man die grosse

*) Archiv d. Pharm. XXXIV, 23.

Menge Gyps in dem Niederschlage vermindert, die durch ihr Volum das Auskochen mit Alkohol erschwert.

Nach dieser Methode hat er das Solanin nicht allein aus den Blättern und Stengeln der Kartoffeln, sondern auch aus den Kartoffeln selbst dargestellt, und es sowohl in der Brühe, worin die Kartoffeln gekocht worden waren, als auch in dem, während des Kochens aus der Brühe abgesetzten Bodensatz gefunden. Die Quantität des Solanins in den Kartoffeln belief sich nicht völlig auf ein Zweihunderttausendtheil. Die grüne Pflanze gab $\frac{1}{1500}$. Baumann behauptet, das gelbe oder braune gelatinöse Solanin, als er es nach Reuling's Methode (Jahresb. 1841, S. 324) mit Ammoniak behandelte, in weisse perlmutterglänzende Blätter verwandelt bekommen zu haben, die sich mit Leichtigkeit vom Filtrum ablösten.

Derselbe hat ferner nach seinen Versuchen eine Monographie dieser bis jetzt wenig untersuchten Pflanzenbase mitgetheilt, aus der ich hier das Wichtigste mittheile.

Das Solanin krystallisirt beim Erkalten seiner im Sieden gesättigten Lösung in Alkohol. Die Krystalle zeigen sich unter dem Mikroskope als platte Prismen, wahrscheinlich ein gerades rhombisches Prisma bildend. Nach dem Niederschlagen mit Alkali aus seinen Salzen ist es flockig und, nachdem es sich angesammelt hat, gelatinös, und wird durch Eintrocknen harnähnlich. Dies ist Solaninhydrat. Wird die hornartige Masse nach gelindem Zerreiben unter dem Mikroskope betrachtet, so zeigt sie sich als aus feinen Nadeln bestehend.

Es ist farblos und hat nach dem Trocknen keinen Geruch, aber mit Wasser befeuchtet, nimmt es einen schwachen Geruch an, ähnlich dem von Wasser, in welchem Kartoffeln gekocht worden sind. Sein Geschmack ist schwach bitter, ekelhaft und es bewirkt im Schlunde ein kratzendes Gefühl, welches lange fortdauert, und wodurch die Salze davon noch mehr ausgezeichnet werden. Es bläut geröthetes Lackmuspapier, wirkt nicht auf Curcumapapier, schmilzt leicht zu einem gelblichen Liquidum, und gibt ein wenig Wasser. In stärkerer Hitze entzündet es sich und lässt sich dann ohne Rückstand verbrennen. Bei der trocknen Destillation gibt es ein saures Liquidum, ein braunes Brandöl, mit Zurücklassung einer schwarzen glänzenden Kohle. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und fetten Oelen auf. Von Alkohol und fetten Oelen wird es in erhöhter Temperatur aufgelöst, worauf es sich beim Erkalten daraus wieder absetzt. Kalihydrat wirkt nicht darauf, aber im Sieden bemerkt man die Entwickelung einer Spur von Ammoniak.

Concentrirte Schwefelsäure färbt es augenblicklich orangeroth, welche Farbe dann durch dunkel Violett in Braun übergeht. Salpetersäure von 1,12 spec. Gewicht löst es auf, aber die Lösung wird bald trübe und gelblich.

Mit verdünnten Säuren gibt das Solanin lösliche Salze, von denen sehr wenige krystallisiren. Ihre Lösung wird sowohl durch kaustisches, als auch kohlensaures Alkali niedergeschlagen. Das Solanin gibt saure Salze, welche gewöhnlich gummiähnliche Rückstände zurücklassen, und welche eine entschiedene Neigung zu haben scheinen,

Doppelsalze mit mehreren unorganischen Basen zu bilden. Die Salze, welche es mit organischen Säuren bildet, sind, nachdem die Säure gesättigt worden ist, löslich, aber beim Verdunsten bis zur Trockne lassen sie ein amorphes Solanin zurück, und ein gewisser Theil von dem Salze löst sich in einem Ueberschuss von Säure in Wasser auf.

Das *salzsaure Salz* ist leichtlöslich und gummiähnlich. Mit *Jod* gibt das Solanin eine braune Verbindung. Otto fand, dass ein neutrales Solaninsalz, wenn man seine Lösung mit Jodkalium vermischt, nach einigen Stunden einen krystallinischen Niederschlag absetzt. Nach Baumann wird es sogleich braun. Derselbe*) vermischte eine Lösung von Solanin in Alkohol mit ein wenig Jod, und die braunrothe Lösung hinterliess beim Verdunsten eine braune, an dünnen Kanten im Durchsehen rothe, amorphe Masse, die sich nicht in der Luft veränderte, und welche den Siedepunkt des Jods vertrug, ohne dass sich Jod daraus verflüchtigte, was sich erst bei der anfangenden Verkohlung zeigte. Sie ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol, Aether, und fetten Oelen. Sie ist also eine von den Verbindungen einer Pflanzenbase mit Jod, auf welche zuerst Pelletier (Jahresb. 1838, S. 259, und 1841, S. 319) und nachher Bouchardat aufmerksam machten und welche ein Bijodür davon enthalten. Diese Verbindung ist also vollkommen mit denen von anderen Pflanzenbasen übereinstimmend, aber es ist zu bedauern, dass Baumann nicht versuchte, mit Zink und Salz-

*) Archiv d. Pharm. XLV, 137.

sigkeit erhitzt, und schiesst dann beim Erkalten in Büscheln von gelben Nadeln an, die sich schwer in kaltem, aber leicht und vollkommen in siedendem Wasser lösen.

Schleimsaures Solanin krystallisirt in Büscheln von feinen Nadeln, die sich unter einem Mikroscope als gerade rhombische Prismen ausweisen. Es ist leicht löslich in kaltem Wasser und reagirt auf Lackmus weder sauer noch alkalisch.

Chromsaures Solanin, gebildet durch doppelte Zersetzung, schlägt sich in dunkelgelben Nadeln nieder.

In Rücksicht auf die Neigung des Solanins, Doppelsalze zu bilden, führt Baumann an, dass schwefelsaures Solanin in den Lösungen von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kali, von Alaun, Glaubersalz, Kochsalz, Salmiak und schwefelsaurer Talkerde weisse pulverförmige Niederschläge hervorbringt.

Es fällt Kupferoxydsalze mit blauweisser, die Salze von Zinnoxydul und von Quecksilberoxydul mit weisser Farbe. Aber es fällt nicht Platinchlorid, und reducirt Silber- und Goldsalze.

Thein. Peligot*) bereitet das Thein auf die Weise, dass er einen gut ausgezogenen Theeaufguss mit basischem essigsaurem Bleioxyd niederschlägt, wodurch das Thein nicht gefällt wird. Aus der filtrirten Lösung entfernt er das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, worauf sie zur Krystallisation verdunstet wird. Die Mutterlauge gibt, wenn sie der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, noch mehr Thein. Der erste Anschuss wird mit

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVII, 362.

der möglichst kleinsten Quantität Wasser umkrystallisirt, und das Liquidum, welches man dabei nach dem Anschiessen als Mutterlauge erhält, wird zum Auflösen und Reinigen der letzteren Krystallisation angewandt. Auf diese Weise hat er aus sogenanntem Gunpowder 3,84 Proc. reines Thein erhalten. Die Mutterlauge enthält noch viel Thein, welches sich durch Gerbsäure niederschlagen lässt, und welches den Thein-Gehalt auf 6,21 Proc. vergrössert. Aber er gibt nicht an, dass er aus diesem Niederschlage das Thein dargestellt habe, was doch, wenn er Thein enthält, mit essigsaurem Bleioxyd leicht geschehen müsste, indem dadurch gerbsaures Bleioxyd und essigsaures Thein gebildet werden.

Stenhouse*) hat ebenfalls Untersuchungen über das Thein mitgetheilt. Er hat es am vortheilhaftesten gefunden, dasselbe durch Sublimation zu bereiten, sowohl aus Thee, als auch aus Caffée, wiewohl es der letztere nicht so rein und in der Quantität, wie der Thee gibt.

Die Bereitung geschieht auf folgende Weise: Der Thee oder der Caffee wird mit Wasser ausgekocht, die filtrirte Abkochung mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht, die gefällte Verbindung des Bleioxyds mit Gerbsäure und einem färbenden Körper abfiltrirt, worauf die Flüssigkeit beim Verdunsten bis zur Trockne eine gelbe Masse zurücklässt, die man innig mit Sand mengt und in Mohr's Apparat für die Bereitung von Benzoësäure bringt, an welchem Stenhouse die Ver-

*) Ann. der Ch. und Pharm. XXXVI, 227.

änderung gemacht hat, dass das Papier, welches die Oeffnung der flachen eisernen Pfanne überdeckt, nicht mit Kleister an der Pfanne befestigt wird, sondern an einem Ring von Zinn, welcher genau zu dem Umkreis der Pfanne passt und um welchen auch die Papierhaube gebunden wird. Dies hat den grossen Vortheil, dass der Ring mit seiner aufsitzenden Haube von Zeit zu Zeit abgehoben und die Masse in der Pfanne umgerührt werden kann, so dass die oberen Theile dem Boden näher zu liegen kommen. Im Uebrigen muss die Operation bei so gelinder und langsamer Hitze geschehen, dass sie 10 bis 12 Stunden zu ihrer Vollendung bedarf. Im Allgemeinen erhält man das Thein um so reiner, je langsamer sie ausgeführt wird. Grüner Haysanthee gab 1,05 Proc., brauner Congo 1,02 Proc., brauner Assam 1,37 Proc., und der weniger theure Iwanhaythee gab nur 0,98 Proc. Caffee gab nicht mehr als 0,2 vo 1 Proc.

In dem Paraguay-Thee, den trocknen und zer stossenen Blättern von Ilex paraguayensis, welche in Südamerica allgemein als Thee angewend wird, fand er ebenfalls Thein, in Betreff der E genschaften gleich mit dem aus gewöhnlichen The aber in viel geringerer Quantität.

Die Blätter von Camellia japonica und Il aquifolium enthalten dagegen kein Thein.

Als ein charakteristisches Kennzeichen die Pflanzenbase gibt Stenhouse an, dass sich, we man sie mit ihrer 2 bis 3fachen Gewichtsme rauchender Salpetersäure einige Minuten lang hitzt, reichliche rothe Dämpfe entwickeln eine gelbe Lösung erhalten wird. Werden d

einige Tropfen von dieser Lösung auf einem Uhrglase in gelinder Wärme verdunstet, so bleibt eine gelbe Masse zurück, die durch Ammoniak oder Ammoniakdämpfe purpurroth wird, ganz so, wie dies mit der Harnsäure geschieht, wenn man sie auf dieselbe Weise behandelt. Aber die von Thein erhaltene rothe Masse bleibt roth, wenn man sie in Wasser oder in Alkohol auflöst. In Aether ist sie unauflöslich. Die Farbe wird durch kaustisches Kali zerstört und nicht blau, wie von purpursaurem Ammoniak.

Stenhouse hat das Thein analysirt, und seine Versuche stimmen vollkommen mit Mulder's Analyse davon (Jahresb. 1839, S. 388) überein, aber er ist einen Schritt weiter gegangen und hat das Atomgewicht des Theins durch die Analyse des Platindoppelsalzes davon bestimmt. Er fand nämlich, dass 100 Theile von diesem Doppelsalze 24,51 Proc. Platin (als Mittelzahl von 4 Analysen, welche als Minimum 24,24 und als Maximum 24,57 gaben) enthalten. Das Thein besteht also aus $C^{16}H^{20}N^{8}O^{4}$, d. h. es enthält vier Mal die im Jahresberichte 1839, S. 388, angegebene Anzahl von einfachen Atomen. Seine rationelle Formel wird dann $= C^{16}H^{14}N^{6}O^{4} + NH^{3}$ und die für das Platinsalz $= C^{16}H^{14}N^{6}O^{4} + NH^{4}Cl + PtCl^{2}$.

Wird das Thein mit 3 bis 4 Theilen starker Salpetersäure so lange gekocht, als sie noch auf einander einwirken, und die Salpetersäure zuletzt im Wasserbade bis zur Syrupdicke davon abgedunstet, so schiesst daraus ein Körper in weissen, breiten Krystallen an, die dem Wallrath ähnlich sind und welche er *Nitrothein* nennt. Die dabei gebildete Mutterlauge enthält zerfliessliche, aber

noch nicht untersuchte Ammoniumoxydsalze. Das Nitrothein schmeckt süsslich und die Krystalle knistern zwischen den Zähnen. Es ist leicht löslich n Wasser und bedarf davon 3 Theile und noch eniger heisses. Bei einer freiwilligen Verdunng schiesst es in grossen Rhomboëdern an. öst sich auf in Alkohol und in Aether, und sich unverändert sublimiren in schönen, glän- blättrigen Krystallen. Es kann entzündet und brennt mit klarer Flamme. Es gibt chen mit Kali Ammoniak, und seine Lö- Vasser wird nicht durch Bleizucker, sal- Silberoxyd oder schwefelsaures Eisen- . Es scheint keine Neigung zu haben, Körpern in Verbindung zu treten. hein geben nicht mehr als 5 bis 6 wei Analysen davon gaben:

	1.	2.
T	41,87	42,15
?	4,24	4,28
	19,39	19,56
	34,50	34,01.

mit keinem anderen Körper sein Atomgewicht nicht be-

tin auf die Weise aufge- auch durch eine Flasche ier enthielt, und er er- nmen Taback 30 Gramhat es analysirt und n:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	74,3	10	74,1
Wasserstoff	8,8	14	8,6
Stickstoff	17,3	2	17,3.

$= C^{10}H^{14}N^{2}$. Dies weicht von Ortigosa's und Barral's Resultaten (Jahresb. 1844, S. 364) um 2 Atome Wasserstoff ab, welche letztere mehr erhielten. Nach Melsen's Analyse wäre das Nikotin $= C^{10}H^{8} + NH^{3}$. Ortigosa's Analyse des Platindoppelsalzes (a. angef. O.) scheint jedoch in Rücksicht auf Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung nichts zu wünschen übrig zu lassen, und es ist nicht möglich, das Nikotin für sich so rein zur Analyse darzustellen, als in diesem Doppelsalze, wodurch sich also wohl die Abweichung bei Melsen's Resultat erklären lässt.

Narkotin und Metamorphosen-Producte desselben.

Ueber das Narkotin und die Producte seiner Metamorphose hat Wöhler*) eine Reihe von Versuchen angestellt, in welchen man dieselbe Vollständigkeit in der Ausführung und denselben Reichthum an unerwarteten Resultaten erkennt, wie in den Untersuchungen über das Bittermandelöl, die Harnsäure, Chinasäure und Mellithsäure. Durch diese Versuche sind nicht weniger als 10 neue Körper hervorgebracht worden, nämlich:

Opiansäure.

1. *Opiansäure*, über welche Wöhler in seinem und Liebig's Namen schon früher einige Nachrichten gab (Jahresb. 1844, S. 351). Sie wird erhalten, wenn man Narkotin in verdünnter Schwefelsäure auflöst, diese in grossen Ueberschuss anwendet, die Lösung zum Sieden erhitzt, und mit fein geriebenem Braunstein in kleinen Portio-

*) Privatim mitgetheilt.

nen nach einander vermischt. Die Flüssigkeit bekommt dadurch eine gelbe Farbe, und es entsteht eine schwache Entwickelung von Kohlensäuregas. Zuletzt setzt man einen Ueberschuss an Braunstein hinzu und lässt die Flüssigkeit noch ein wenig damit sieden, worauf man sie noch siedend filtrirt. Es ist dabei eine Hauptsache, dass stets ein Ueberschuss an Schwefelsäure in der Flüssigkeit vorhanden ist.

Die durchgegangene Flüssigkeit ist rothgelb und setzt beim Erkalten eine gelbe Opiansäure in Gestalt eines Netzwerks von Nadeln ab, von der man die Mutterlauge abgiesst. Dann lässt man die Säure auf einem Filtrum abtropfen und ein Paar Mal kaltes Wasser hindurch laufen, worauf man sie stark auspresst und zur Befreiung von dem färbenden Stoffe in einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron auflöst. Die Lösung wird dann bis zum Sieden erhitzt und allmälig mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Wird sie dann noch siedend filtrirt, so setzt sie beim Erkalten die Opiansäure farblos ab.

Die Mutterlauge, woraus die gelbe Säure angeschossen ist, gibt zuweilen noch mehr Opiansäure, wenn man sie mit einem angemessenen Zusatz von Schwefelsäure und Braunstein vermischt und kocht, was insbesondere dann der Fall ist, wenn man das erste Mal zu wenig Schwefelsäure angewandt hatte.

Die Opiansäure schiesst in sehr dünnen schmalen Blättern an, die oft zu baumähnlichen Verzweigungen auswachsen, und gewöhnlich ein sehr voluminöses Netzwerk bilden. Sie ist, richtig bereitet, farblos, geruchlos, schmeckt schwach bit-

ter und reagirt schwach sauer auf Lackmus. Sie schmilzt bei + 140°, ohne Wasser zu verlieren. In einer Retorte erhitzt, kriecht sie den Wänden des Gefässes entlang über, ohne sich eigentlich zu verflüchtigen, wodurch sich aber ihre Eigenschaften verändern. In offener Luft erhitzt, raucht sie und verflüchtigt sich unter Verbreitung eines vanilleähnlichen, gewürzhaften Geruchs, ähnlich dem, welchen Narkotin selbst gibt. Ihr Dampf ist entzündlich und brennt mit einer leuchtenden rusenden Flamme. Die Säure ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber sie löst sich in siedendem in einer so grossen Menge, dass die Lösung beim Erkalten erstarrt.

Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,12):

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	57,474	20	57,460
Wasserstoff	4,990	18	4,295
Sauerstoff	37,536	10	37,245.

Bei dieser Analyse ist, so wie auch bei einigen der folgenden, der Wasserstoffgehalt gar zu hoch ausgefallen, aber ungeachtet er bei keiner von den mehreren Analysen niedriger als 4,64 ausgefallen ist, so hält es Wöhler, durch die ganze Kette der folgenden Metamorphosen, doch für ziemlich entschieden, dass die berechnete Formel die richtige sei. Wäre die Formel $C^{20}H^{20}O^{10}$, so würde die procentische Zusammensetzung = 57,49 Kohlenstoff, 4,75 Wasserstoff und 38,06 Sauerstoff sein, was auch gut zu den analytischen Zahlen passt, welche durch die Analyse des Silbersalzes erhalten wurden, das folgende Resultate gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet		
Kohlenstoff	37,85	20	37,99	20	37,760
Wasserstoff	3,10	16	2,52	18	3,137
Sauerstoff	22,36	9	22,78	9	22,620
Silberoxyd	36,69	1	36,71	1	36,483.

Hieraus ergibt es sich, dass die krystallisirte Säure 1 Atom Wasser enthält, was hier durch 1 Atom Silberoxyd ersetzt ist $= \dot{A}g + C^{20}H^{16}O^{9}$, aber offenbar entspricht das Resultat der Analyse besser $\dot{A}g + C^{20}H^{18}O^{9}$. Das Bleisalz, welches ebenfalls durch Verbrennung analysirt wurde, entsprach einer ähnlichen Zusammensetzung. Auch hier war ein gleicher Ueberschuss an Wasserstoff.

Eine im Sieden gesättigte Lösung der Opiansäure in Wasser löst kohlensaure Baryterde, Kalkerde, Bleioxyd und Silberoxyd auf, und bildet damit Salze, welche in Wasser auflöslich sind und krystallisiren.

Das *Ammoniumoxydsalz* wurde ein Mal in grossen tafelförmigen Krystallen angeschossen erhalten, indem eine gesättigte Lösung der Opiansäure in Ammoniak mit Alkohol vermischt und der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde. Die Opiansäure zerfliesst in Ammoniakgas sogleich und erhitzt sich. Wird das Salz in gelinder Wärme verdunstet, so erhält man eine durchsichtige Masse, die durch Wasser milchweiss und zersetzt wird.

Das *Barytsalz* schiesst in sternförmig vereinigten Prismen an, welche 2 Atome oder 6 Procent Wasser enthalten, die in der Wärme unter Verwitterung verloren gehen.

Das *Bleioxydsalz* bildet sehr glänzende, durchsichtige, ziemlich schwerlösliche Krystalle, welche

die Krystallform des Spkens zu haben scheinen. Sie enthalten 2 Atome oder 5,45 Proc. Wasser, welche erst bei + 150° daraus weggehen.

Lässt man es aus einer noch heissen Lösung anschiessen, so wird es wasserfrei erhalten in Büscheln von feinen, seideglänzenden Krystallen. Es ist auch in Alkohol auflöslich.

Das *Silberoxydsalz* krystallisirt in kurzen, durchsichtigen Prismen, welche einen schwachen Stich ins Gelbe haben, der die Folge der Einwirkung des Lichts zu sein scheint, wodurch das Salz jedoch nicht darüber hinaus geschwärzt wird. Unter oder bei + 100° verliert es sein Krystallwasser und wird dadurch undurchsichtig. Bei + 200° schmilzt es und bildet unter anfangender Zersetzung ein schönes, dunkelgrünes, metallglänzendes Liquidum, welches nachher eine dunkelrothe Metallfarbe annimmt und zuletzt blankes Silber zurücklässt.

Opiansaures Aethyloxyd bildet sich nicht aus Opiansäure und Alkohol unter Beihülfe von Schwefelsäure oder Salzsäuregas, aber man erhält es mit ausserordentlicher Leichtigkeit, wenn in eine im Sieden gesättigte Lösung der Opiansäure in Alkohol schwefligsaures Gas eingeleitet wird; selbst wenn die Säure darin nur aufgeschlämmt worden ist, so bildet sich die Aethyloxyd-Verbindung und die Säure wird aufgelöst. Nach dem Verdunsten schiesst erstere in Krystallen von kleinen Prismen an, die zu kugelförmigen Büscheln vereinigt sind. Sie ist farblos, geruchlos und schmeckt schwach bitter. Sie löst sich nicht in Wasser, aber sie schmilzt bei + 100° darin und sinkt darin einem Oel ähnlich zu Boden. Beim Erkalten erstarrt

sie wieder zu einer krystallinischen Masse. Auf Platinblech geschmolzen erstarrt sie zu wawellitähnlichen Krystallgruppen. Ist sie weit über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt worden, so dauert es lange Zeit, ehe sie wieder erstarrt. Sie kann zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt werden, aber in einer Retorte kriecht sie, gleichwie die Säure an der Innenseite des Glases hinauf. Sie verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden. Ihr Dampf hat einen schwachen Geruch, derselbe kann angezündet werden und brennt mit leuchtender Flamme. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		At.	Berechnet.		
Kohlenstoff	60,23	60,77	24	60,80	24	60,572
Wasserstoff	5,70	5,84	26	5,47	28	5,864
Sauerstoff	34,07	33,39	10	33,73	10	33,564,

oder aus:

$$1 \text{ Atom Opiansäure} = 20C + 16H + 9O$$
$$1 \text{ Atom Aethyloxyd} = 4C + 10H + O$$
$$= 24C + 26H + 10O.$$

Die *geschmolzene Opiansäure* hat sich ohne Veränderung ihrer Zusammensetzung entweder in einen mit wasserhaltiger Opiansäure isomerischen Körper verwandelt oder in zwei Stoffe, welche die Summe von den Bestandtheilen der wasserhaltigen Opiansäure enthalten, indem sie nicht mehr saure Eigenschaften besitzt. Sie ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und selbst in verdünntem kaustischem Alkali. Erhitzt man die klare erstarrte Säure in Wasser, so wird sie sogleich milchweiss, und im Sieden zerfällt sie zu einer weissen erdigen Masse, die sich unter einem zusammengesetzten Mikroscope als aus Krystallen

von zweierlei Formen bestehend darstellt, von denen die einen vierseitig sind und die anderen lange, palmenzweigartig vereinigte Nadeln bilden. Dasselbe findet auch in Alkohol statt. Von kaustischem Ammoniak wird sie allmälig aufgelöst.

2. *Opiammon* entsteht durch Zersetzung von opiansaurem Ammoniumoxyd. Man verdunstet das Salz in gelinder Wärme bis zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit Wasser, wodurch er milchweiss wird. Eine Portion von dem Salze löst sich unverändert in dem Wasser, welches einen weissen Körper abscheidet, welcher das ist, was hier Opiammon genannt wird. Das Salz verwandelt sich ganz in dasselbe, wenn man es unter fortwährendem Umrühren so lange ein oder einige Grade über + 100° erhält, als es noch nach Ammoniak riecht. Es wird dann blassgelb. Der mehreren Sicherheit wegen wird es dann mit Wasser ausgekocht, welches das etwa unzerstört gebliebene Salz daraus auflöst.

Opiammon.

Das Opiammon wird auf diese Weise als ein blassgelbes Pulver erhalten, dessen Farbe wahrscheinlich von etwas Fremdem herrührt. Unter einem sehr vergrössernden Mikroscope zeigt sich das Pulver aus durchsichtigen krystallinischen Klumpen bestehend. Es schmilzt leicht und kriecht dann, gleichwie die Säure, an der Innenseite des Glases hinauf. Beim stärkeren Erhitzen gibt es einen gelben Dampf, dessen Geruch dem der Opiansäure ähnlich ist. Es löst sich nicht in kaltem Wasser; siedendes Wasser nimmt sehr wenig davon auf und dies in Folge einer Veränderung des Aufgelösten. Die Lösung ist blassgelb und reagirt sauer. Von siedendem Alkohol wird es ziem-

lich langsam aufgelöst, aber in grösserer Menge. Die Lösung setzt das Opiammon krystallinisch ab, gemengt mit Krystallen von Opiansäure. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es mit pomeranzengelber Farbe aufgelöst, und wird die Lösung mit Wasser vermischt, so wird sie dadurch milchig, und erhitzt man sie dann, so wird sie wieder klar, beim Erkalten schiesst dann Opiansäure an und die Lösung enthält ein Ammoniumoxydsalz. Das Opiammon löst sich in kaustischem Ammoniak und gibt opiansaures Ammoniumoxyd.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		At.	Berechnet.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	59,92	59,80	40	60,168	40	59,869
Wasserstoff	4,94	4,82	34	4,248	38	4,724
Stickstoff	3,74	3,76	2	3,545	2	3,527
Sauerstoff	31,40	31,62	16	32,039	16	31,880.

Wöhler nimmt, auf den Grund seiner Formel für die Opiansäure, die erste Atom-Berechnung als die richtige an, aber es ist offenbar, dass die letzte am vollständigsten der Analyse entspricht.

Weiter unten kommen wir auf Betrachtungen über die mögliche Zusammensetzung dieses Körpers wieder zurück.

Xanthopensäure.

3. *Xanthopensäure.* Wird das Opiammon mit einer Lösung von kaustischem Kali übergossen, so scheinen sie im ersten Augenblicke nicht auf einander einzuwirken; aber bald nachher färbt sich die Flüssigkeit schön orangegelb, indem sich Ammoniak entwickelt. Kohlensaures Alkali bringt dieselbe Wirkung hervor. Wird dann die Flüssigkeit so lange gekocht, als sich noch Ammoniak entwickelt, so verändert sich die Farbe nicht, und die Flüssigkeit enthält opiansaures und xanthopen-

saures Kali aufgelöst. Vermischt man sie nun noch siedend mit Salzsäure im Ueberschuss, so schlägt sich die Xanthopensäure in schönen gelben Flocken nieder, welche, wenn die Flüssigkeit noch siedend abfiltrirt wird, auf dem Filtrum zurückbleiben. Beim Erkalten schiesst ein Gemenge oder eine Verbindung von Opiansäure und Xanthopensäure in kleinen, runden, warzenförmigen Krystallgruppen von schöner orangegelber Farbe an, die sich nicht durch Umkrystallisirung scheiden lassen. Die Xanthopensäure, wodurch sie gefärbt sind, beträgt einen sehr geringen Theil davon, und sie lässt sich durch Behandlung mit unterchlorigsaurem Natron zerstören.

Die auf dem Filtrum zurückgebliebene Xanthopensäure bildet nach dem Trocknen ein schön citronengelbes Pulver, welches unter einem stark vergrösernden Mikroscope krystallinisch aussieht. Sie ist schmelzbar, und löst sich leicht in Kali mit schön gelber Farbe. Sie enthält Stickstoff in ihrer Zusammensetzung, welches $\frac{1}{4}$ von dem Ammoniak ausmacht, welches in dem Opiammon enthalten ist, woraus sie hervorgebracht wurde. Weiter hat sie noch nicht untersucht werden können.

Opianschweflige Säure.

4. *Opianschweflige Säure.* Wird Opiansäure durch Kochen in Wasser aufgelöst, welches mit schwefliger Säure gesättigt worden ist, so löst sie sich in grosser Menge darin auf, ohne dass sie sich beim Erkalten daraus wieder abscheidet, was nicht stattfindet, wenn nicht die Opiansäure im Ueberschuss angewandt, auch nicht, wenn die Flüssigkeit nicht lange genug erhitzt erhalten worden war. Die Lösung hat einen eigenthümlichen, bitteren Geschmack, welcher einen lange anhalten-

den süsslichen Nachgeschmack zurücklässt. Wird die Lösung in gelinder Wärme verdunstet, so bleibt die neue Verbindung in Gestalt einer durchsichtigen krystallinischen Masse zurück, gewöhnlich ein wenig feucht von Schwefelsäure, welche zufällig ist und welche sich aus überschüssiger schwefliger Säure während der Verdunstung gebildet hat, indem die Flüssigkeit vor der Verdunstung keine Spur davon enthält; sie ist geruchlos. Wird sie nun mit Wasser übergossen, so wird sie milchweiss und die Flüssigkeit riecht nach schwefliger Säure, während Opiansäure ungelöst zurückbleibt. Die Lösung enthält viel opianschweflige Säure und freie schweflige Säure.

Wird die frisch bereitete Säure, welche noch schweflige Säure im Ueberschuss enthält, mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, so scheidet sich das schwefligsaure Salz als unlöslich ab, während das opianschwefligsaure in der Lösung bleibt, die es nach dem Verdunsten in regelmässigen und schönen Krystallen absetzt, welche Krystallwasser enthalten, von dem sie schon in gelinder Wärme einen Theil zu verlieren anfangen; aber das letzte verlieren sie nicht eher, als bis sie anfangen sich zu zersetzen. Die schweflige Säure lässt sich in einem solchen Salze mit Salpetersäure durchaus nicht in freie Schwefelsäure verwandeln, und mit Chlor geschieht dies äusserst schwierig. Um den Schwefelgehalt darin zu bestimmen, muss das Salz mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Salpeter geglüht werden. Das Bleisalz wurde im lufttrocknen Zustande analysirt, und der Wassergehalt bei einer anderen Portion bestimmt. Die Analyse gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	29,23	20	29,17	20	29,108
Wasserstoff	3,00	24	2,92	26	3,143
Sauerstoff	33,00	17	33,02	17	32,936
Schwefel	8,10	2	7,81	2	7,796
Bleioxyd	26,67	1	27,08	1	27,017.

100 Theile Bleisalz verloren bei 170° 13,68 Procent Wasser, was 6 Atome entspricht, welche 13,10 Proc. betragen würden. Aber das Salz hatte angefangen, Merkmahle von Zersetzung zu zeigen, wodurch der Verlust ein wenig höher ausfallen musste. Die Zusammensetzung zeigt sich hier = $\dot{Pb} + C^{20}H^{12}O^{7}\ddot{S}^{2} + 6\dot{H}$. Nach der letzteren Berechnung enthielte die Säure 14 Atome Wasserstoff in Uebereinstimmung mit den vorhergehenden Analysen.

Das Barytsalz hat eine ähnliche Zusammensetzung, aber es enthält nur 3 Atome oder 7,71 Proc. Krystallwasser.

Das *Bleisalz* krystallisirt in farblosen, ausgezeichnet glänzenden, vierseitigen Prismen mit zwei breiteren Seitenflächen und zweiseitiger Zuspitzung, so dass es sechsseitige Tafeln bildet. Es verändert sich nicht in der Luft, wird bei + 100° milchweiss, ohne zu zerfallen, worauf es im Lichte gelb wird. Bei + 130° hat es 3 Atome oder die Hälfte von seinem Krystallwasser verloren, und die übrigen gehen erst bei + 170° weg, wobei aber das Salz gelb und riechend wird. Beim stärkeren Erhitzen schmilzt es und entwickelt dann schweflige Säure.

Das *Barytsalz* krystallisirt leicht in farblosen, glänzenden, rhomboëdrischen Tafeln, löst sich langsam in Wasser und verliert bei + 140° sei-

nen ganzen Wassergehalt, indem es milchweiss wird. Darüber hinaus fängt es an sich zu zersetzen.

Dass die opianschweflige Säure nicht als eine gepaarte Dithionsäure betrachtet werden kann, wird ziemlich klar daraus, dass Wasser aus der krystallisirten Säure schweflige Säure aufnimmt und Opiansäure zurücklässt.

Sulfopiansäure.

5. *Sulfopiansäure.* Leitet man gasförmiges Wasserstoffsulfid in eine im Sieden gesättigte Lösung von Opiansäure, so geht das Gas hindurch ohne sichtbar einzuwirken; aber wenn die Temperatur allmälig auf + 70° gesunken ist, so trübt sich die Flüssigkeit durch einen sich niederschlagenden Körper, der dem Schwefel im Ansehen ähnlich ist. Zuletzt hat sich alle die aufgelöste Säure niedergeschlagen, verwandelt in diesen Körper, der die Sulfopiansäure ist. Aber dazu ist ein tagelanges Einleiten des Gases erforderlich. In der Flüssigkeit ist dann kein anderer Körper mehr aufgelöst enthalten. Beim Erhitzen bis zum Sieden schmilzt die Sulfopiansäure zu einem blassgelben öläbnlichen Liquidum, welches nach dem Erkalten erstarrt, und dann einen amorphen, durchsichtigen, schwefelgelben Körper bildet. Sie erweicht unter + 100°, aber bei dieser Temperatur ist sie völlig flüssig. Stärker erhitzt, gibt sie unter anfangender Zersetzung einen gelben Rauch, der sich zu feinen gelben Krystallnadeln condensirt, die unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol sind. Die Sulfopiansäure ist entzündlich und brennt mit dem Geruch nach schwefliger Säure. In Alkohol ist sie mit gelber Farbe auflöslich.

Sie hat, gleichwie die Opiansäure, ihre zwei isomerischen Zustände. Wird die Säure, welche sich bei + 70° niederschlägt, ohne vorheriges Schmelzen in Alkohol aufgelöst und diese Lösung in gelinder Wärme verdunstet, so schiesst die Säure daraus in durchsichtigen Prismen an, welche in Masse gesehen eine blassgelbe Farbe haben. Wird dagegen die geschmolzene amorphe Säure in Alkohol aufgelöst und die Lösung eingetrocknet, so erhält man sie unverändert und amorph wieder. Von Schwefelsäure wird sie mit gelber Farbe aufgelöst, die beim Erwärmen tief purpurroth wird. Sowohl Chlor als auch unterchlorigsaures Natron oxydiren den Schwefel darin nur schwierig und unvollkommen.

Von Alkali wird sie leicht aufgelöst, und Säuren schlagen sie daraus wieder in Gestalt einer gelben Emulsion nieder, ohne dass sich Wasserstoffsulfid entwickelt. Wird aber eine Lösung der Säure in überschüssigem Alkali einige Zeit sich selbst überlassen, so beginnt darin die Bildung von Schwefelalkali. Dieser Umstand ist die Ursache, dass es kaum möglich wird, einige von ihren Salzen unzersetzt und auf einen bestimmten Sättigungsgrade zu erhalten. Die Analyse musste daher mit der freien, getrockneten Säure angestellt werden, und gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	53,15	20	53,33	20	53,097
Wasserstoff	4,19	18	3,95	20	4,411
Schwefel	14,32	2	14,28	2	14,219
Sauerstoff	28,30	8	28,44	8	28,273.

Der Wasserstoffgehalt wurde bei einem Versuche = 4,24 gefunden.

Vermischt man eine Lösung von sulfopiansaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen braungelben Niederschlag, welcher, wenn er in der Flüssigkeit bleibt, bald schwarz wird, der sich aber erhält, wenn man ihn sogleich abfiltrirt und im luftleeren Raume trocknet, wiewohl die Farbe hierbei ein wenig dunkler wird. Er lässt sich schmelzen, ohne dadurch sein Gewicht zu verändern, selbst auf Papier. In stärkerer Hitze gibt er denselben gelben Rauch, wie die Säure, und lässt Schwefelsilber zurück. Mit essigsaurem Bleioxyd erhält man einen voluminösen braungelben Niederschlag, der nach 24 Stunden braunschwarz wird, und welcher sich durch Kochen sogleich in Schwefelblei verwandelt.

Wird die Sulfopiansäure in Schwefelammonium aufgelöst und die Lösung gekocht, bis jeder Ueberschuss der Schwefelbase verflüchtigt worden ist, so erhält man mit diesen Metallsalzen ähnlich beschaffene Niederschläge, was ausweist, dass die Sulfopiansäure kein Sulfid von einem organischen Radical ist, denn dann müssten die ausgefällten Salze verschieden sein, und in dem ersteren Falle ein Gemenge von einem Sauerstoffsalz und Schwefelsalz, und in dem letzteren Falle nur ein Schwefelsalz sein.

Bei Vergleichung der nun für die angeführten Körper gefundenen Zusammensetzung fand Wöhler folgende höchst bemerkenswerthe Verhältnisse.

Das Opiammon kann als ein saures Salz betrachtet werden von einer Säure, welche aus

$C^{20}H^{12}O^{7}$ besteht*), und seine Formel wird dann ($\dot{N}H^{4}$ + $C^{20}H^{12}O^{7}$) + ($\dot{H}$ + $C^{20}H^{12}O^{7}$).

In der Zusammensetzung der Sulfopiansäure ist dann dieselbe Säure, aber in wasserhaltigem Zustande enthalten, verbunden mit 2 Atomen Wasserstoffsulfid als Paarling, nämlich = $\dot{H}$ + ($C^{20}H^{12}O^{7}$ + 2$\acute{H}$).

Die *opianschweflige Säure* enthält ebenfalls dieselbe Säure mit 2 Atomen schwefliger Säure als Paarling = $\dot{H}$ + ($C^{20}H^{12}O^{7}$ + 2$\ddot{S}$).

Die *Opiansäure* kann dann schwerlich anders betrachtet werden, als wie dieselbe Säure, worin der Paarling gegen 2 Atome Wasser ausgewechselt ist = $\dot{H}$ + ($C^{20}H^{12}O^{7}$ + 2$\dot{H}$). Daraus scheint der höchst merkwürdige Umstand zu folgen, dass auch Wasser der Paarling für Säuren werden kann und dass die beschriebenen Veränderungen der Opiansäure entweder nur in dem Verlust des Paarlings oder in einer Auswechselung desselben bestehen. Diese in der That überraschende Ansicht erklärt auf eine einfache, man könnte in Versuchung kommen zu sagen auf eine

*) Ich habe oben angeführt, dass Wöhler in seinen Berechnungen als wahrscheinlich angenommen hat, dass diese Säure 1 Aequivalent Wasserstoff weniger enthalte, als seine Analysen wirklich andeuten, was bei dem Opiammon am stärksten hervortritt, weil der Fehler in der Formel da doppelt so gross wird, aus dem Grunde, weil die Säure darin zu zwei Atomen enthalten ist, was zu beweisen scheint, dass diese Säure wirklich = $C^{20}H^{14}O^{7}$ ist. Aber dies geht durch alle Analysen hindurch, wiewohl es bei den beiden letzten weniger bemerklich wird, und keinen Einfluss auf die folgende theoretische Darstellung hat.

zuverlässige Weise die vorgegangenen Veränderungen. Und weshalb sollte nicht Wasser gleichwie andere Körper, der Paarling einer Säure werden können? Mitscherlich hat die sinnreiche Hypothese aufgestellt, dass der Paarling einer Säure auf der entgegengesetzten Seite des Atoms der Säure liege, als auf welche sich die Basen legen, welche letztere als der elektronegative Pol der Säure angesehen werden kann. Es liegt keine Ungereimtheit darin, dass auch das Wasser sich zuweilen auf die positive Polseite legen könne.

Dies ist eine so wichtige theoretische Frage, dass es das wahre Interesse der Wissenschaft erheischt, sie nicht eher als festgestellt anzunehmen, als bis sie durch mehrere eben so deutliche und klare Beispiele, wie dieses hier, ausser allen Zweifel gesetzt ist. Grosse Wahrscheinlichkeiten täuschen nicht selten, wenn man sie für mehr als Wahrscheinlichkeiten hält.

Ich sehe voraus, dass verschiedene Chemiker, welche Schulen angehören, worin man gerne eine neue Hypothese machen will für jeden Fall wo man nicht sogleich einsieht, wie die Erklärung nach den Principien geschehen kann, welche sich sonst in der Wissenschaft geltend gemacht haben, und wo man sich vorstellt, dass alles sogleich richtig erklärt werden könne, an der nun von Wöhler angeregten Idee Schiffsbruch leiden werden. Möge man sie also vorläufig nicht einmal hypothetisch in anderen Fällen annehmen, als in solchen, wo sie durch so sprechende Thatsachen, unterstützt wird, wie es hier der Fall ist.

Hemipinsäure.

6. *Hemipinsäure* wird erhalten, wenn man die Opiansäure bis zur Sättigung in siedendem Was-

ser auflöst und die Lösung mit Bleisuperoxyd kochte, indem man verdünnte Schwefelsäure tropfenweise hinzusetzt, bis Kohlensäuregas sich zu entwickeln anfängt. Dann setzt man keine Schwefelsäure mehr zu, und lässt die Flüssigkeit bis auf einen gewissen Grad erkalten. Sie enthält nun ein Bleisalz aufgelöst, aus dem das Bleioxyd durch einen genau getroffenen Zusatz von Schwefelsäure niedergeschlagen wird, worauf man die Flüssigkeit filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Dabei kann es der Fall sein, dass sich zuerst ein wenig unveränderte Opiansäure abscheidet, von der die Flüssigkeit abgegossen und dann weiter zur Krystallisation verdunstet wird. Durch Auflösen der Krystalle in wenigem siedendem Wasser und Krystallisiren beim Erkalten, wird die Hemipinsäure rein erhalten.

Sie krystallisirt in regelmässigen, farblosen, durchsichtigen, vierseitigen Prismen, welche an den Enden schief abgestumpft sind. Sie schmeckt schwach sauer und zusammenziehend, enthält Krystallwasser, welches 2 Atome oder 13,73 Procent beträgt und unter + 100° weggeht, während die Säure verwittert zurückbleibt. Die verwitterte Säure schmilzt bei + 180° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Zwischen zwei Schalen lässt sie sich sublimiren in glänzenden Blättern, wie Benzoësäure. Sie ist entzündlich und brennt mit leuchtender, russender Flamme. Sie löst sich schwierig in kaltem Wasser und die Lösung reagirt stark sauer. Von Alkohol wird sie sehr leicht aufgelöst. Durch Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure verwandelt sie sich ganz und gar in Kohlensäure und in Wasser.

Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Die fatiscirte Säure.			Das Silberoxydsalz.		
	Gefunden.	Atome.	Berechnet.	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	52,94	10	53,14	27,19	10	27,28
Wasserstoff	4,65	10	4,41	1,83	8	1,81
Sauerstoff	42,41	6	42,45	18,10	5	18,18
Silberoxyd	—	—	—	52,88	1	52,78.

Die fatiscirte Säure ist also $= \dot{H}C^{10}H^{8}O^{5}$, und in dem Silbersalze ist das Wasseratom gegen 1 Atom Silberoxyd ausgewechselt worden.

Da Wöhler die Opiansäure $= C^{20}H^{16}O^{9}$ betrachtet, so ist die neue Säure durch Hinzukommen von 1 Atom Sauerstoff entstanden; dadurch werden 2 Atome Hemipinsäure gebildet, welche also in jedem Atom die Hälfte von dem Radical der Opiansäure enthält, wovon der Name abgeleitet worden ist. Aber wenn, wie es bei den vorhergehenden Analysen scheinen will, die Opiansäure $= C^{20}H^{18}O^{9}$ ist, so ist es klar, dass bei der Bildung der Hemipinsäure nicht ein, sondern zwei Atome Sauerstoff aufgenommen werden, von denen 1 Atom in der Säure zurückbleibt und 1 Atom zur Bildung von Wasser mit 1 Aequivalent Wasserstoff verbraucht wird.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt, ist luftbeständig und leicht auflöslich.

Die *Salze von Bleioxyd und von Silberoxyd* sind weisse, in Wasser unauflösliche Niederschläge. Das Bleisalz ist löslich in einer Auflösung von Bleizucker, und setzt sich nachher daraus in durchsichtigen, warzenähnlichen Krystallen ab.

Die Hemipinsäure kann aus Narkotin mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd, aber nicht mit dem letzteren allein, erhalten werden, wiewohl dann

gemengt mit mehreren anderen Producten. Wöhler hat diese Säure auch aus Narkotin, Braunstein und Salzsäure erhalten, aber diese Bereitungsmethode ist so unsicher, dass man sie zuweilen dadurch nicht erhält. Wird die Flüssigkeit hinterher erhitzt, so geht ein die Augen heftig reizender Körper mit den Wasserdämpfen weg, und aus diesen condensirt sich ein ölähnlicher, gelber, chlorhaltiger Körper.

Cotarnin.

7. *Cotarnin* (der Name ist durch Umsetzung von Narkotin gebildet) ist eine organische Salzbase, die durch Behandlung des Narkotins mit Schwefelsäure und Braunstein gebildet wird, und welche mit Schwefelsäure verbunden in der gelben Mutterlauge zurückbleibt, aus welcher sich die Opiansäure abgesetzt hat. Sie ist darin mit vielem schwefelsaurem Manganoxydul gemengt. Die Lösung wird siedend mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen, filtrirt und das Durchgegangene mit Schwefelsäure gesättigt, worauf man die neue Base daraus in Gestalt eines Doppelsalzes mit Platinchlorid fällt und mit kaltem Wasser auswäscht. Da das Doppelsalz nicht völlig unlöslich in Wasser ist, so muss die Flüssigkeit, woraus dasselbe niedergeschlagen wird, nicht sehr verdünnt sein.

Noch besser wird sie mit einer warmen Lösung von Quecksilberchlorid gefällt, womit sie ein schwerlösliches Doppelsalz bildet. Aus diesem wird das salzsaure Salz der Base abgeschieden, wenn man es als feines Pulver mit Wasser und Wasserstoffsulfid behandelt. Die filtrirte Lösung wird dann mit Barythydrat gesättigt, zur Trockne verdunstet und die Masse mit wasserfreiem Alko-

hol ausgekocht, nach dessen Verdunsten die Base in Gestalt einer grossstrahligen, tief gelben Masse zurückbleibt. Sie schmeckt sehr bitter und reagirt schwach alkalisch. Schmilzt beim Erhitzen und verkohlt mit einem widrigen Geruch; die Kohle verbrennt schwierig, aber ohne Rückstand. Sie ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol mit tief gelber Farbe auflöslich.

Was die Zusammensetzung des Cotarnins anbetrifft, so hält Wöhler die damit ausgeführten analytischen Resultate noch für unzureichend, um mit Sicherheit ihre Zusammensetzung zu bestimmen. Sie enthält alle den Stickstoff, welcher im Narkotin enthalten ist. Folgende sind die vorläufigen analytischen Resultate:

	Platindoppelsalz.			Quecksilberdoppelsalz.		
	Gefunden.	Atome.	Berechnet.	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Metall . .	22,97	1	22,9	37,95	2	37,9
Chlor . .	24,09	6	24,7	20,68	6	19,9
Kohlenstoff	35,04	26	36,3	—	26	—
Wasserstoff	3,20	28	3,2	—	28	—
Stickstoff . .	4,44	2	3,3	2,52	2	2,6
Sauerstoff	10,26	5	9,6	—	5	—

$PtCl^2 + NH^4Cl + C^{26}H^{20}O^5$ und $2HgCl + NH^4Cl + C^{26}H^{20}O^5$. Hiernach würde die empirische Formel für das Cotarnin $= C^{26}H^{26}N^2O^5$ sein. Die rationelle wäre dann $= NH^5 + C^{26}H^{20}O^5$. Wäre das Atomgewicht und die Zusammensetzung des Narkotins sicher bestimmt, so würde es sich wahrscheinlich dabei herausstellen, dass Schwefelsäure und Braunstein den Paarling des Ammoniaks darin zu Cotarnin umgeändert und daraus ausserdem Opiansäure und Kohlensäure gebildet

haben, mit oder ohne Bindung von Bestandtheilen des Wassers.

Salzsaures Cotarnin trocknet zu einer gelben, amorphen Masse ein, worin jedoch sich oft Merkmahle von Krystallen zu zeigen anfangen. Die Lösung des Salzes wird nicht durch Alkali, aber durch Gerbsäure niedergeschlagen.

Das *Quecksilberdoppelsalz* schlägt sich nieder, wenn man das vorhergehende Salz mit Quecksilberchlorid vermischt, in Gestalt einer dicken, blassgelben Masse. Aus einer warmen verdünnten Lösung fällt es nicht sogleich nieder, aber beim Erkalten setzt es sich als ein voluminöses Haufwerk von feinen, blassgelben Prismen ab. Durch Umkrystallisirungen scheint es eine Veränderung in seiner Zusammensetzung zu erleiden.

Das *Platindoppelsalz* bildet, wenn es in der Kälte gefällt wird, ein blassgelbes, krystallinisches Pulver, sehr ähnlich dem Platinsalmiak; aus einer warmen und etwas verdünnten Lösung setzt es sich erst beim Erkalten ab in kleinen, runden durchsichtigen, rothgelben Warzen, und scheint durch Umkrystallisirungen Veränderungen zu erleiden. Durch Kochen mit Barytwasser wird es zersetzt und scheidet schwarzes Platin ab.

Humopinsäure.

8. ***Humopinsäure.*** Wird Narkotin im Oelbade bis zum Schmelzen erhitzt, so fängt es an sich zu färben und wird zuletzt tief rothgelb. Bei ungefähr + 220° bläht es sich auf einmal auf, entwickelt Ammoniakgas und erstarrt sogleich zu einer blasigen Masse, die zu Pulver gerieben braun wird. Wird dieses Pulver mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, der Rückstand in kaustischem Kali aufgelöst und mit Salzsäure daraus wieder

niedergeschlagen, so erhält man einen gelatinösen, voluminösen, rothgelben Niederschlag, ähnlich dem von gefälltem Eisenoxyd. Ausgewaschen, getrocknet und in siedendem Alkohol aufgelöst, gibt er eine tief rothgelbe Flüssigkeit und einen geringen schwarzbraunen Rückstand. Die Flüssigkeit wird durch Wasser gefällt und lässt beim Verdunsten einen dunkelbraunen Körper zurück. Durch langes Kochen mit Wasser verliert er seine Löslichkeit in Ammoniak und fast auch in kaustischem Kali. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus 64,62 Kohlenstoff, 5,01 Wasserstoff und 30,37 Sauerstoff. Wird derselbe in Rücksicht auf die Eigenschaften und auf die Zusammensetzung mit Mulder's Ulminsäure verglichen, welche in Ammoniak aufgelöst und daraus durch Salzsäure im Ueberschuss wieder gefällt worden war (Jahresb. 1842, S. 445), mit der Annahme, dass hier der Stickstoffgehalt zu dem Sauerstoffgehalt gerechnet worden ist, so sieht es sehr wahrscheinlich aus, dass sie einerlei Körper sind, aber worin Wöhler mit Rücksicht auf die Behandlung mit Salzsäure kein Ammoniak vermuthet hat. Die Verbindung mit Baryt enthielt 18 Procent Baryt. Die Verbindung der Mulder'schen Säure damit soll 17,7 Proc. davon enthalten.

Noch nicht untersuchte organische Salzbase.

Wird die Humopinsäure nach ihrer ersten Bereitung mit Wasser ausgezogen, so erhält man eine gelbe Lösung, welche, ausser der Humopinsäure, eine in Wasser lösliche organische Basis enthält. Salzsäure schlägt daraus die Humopinsäure nieder, während die Base mit dieser Säure verbunden aufgelöst bleibt. Auch die Salzsäure, mit welcher die Humopinsäure ausgezogen worden

ist, enthält dieselbe Basis, welche daraus durch die Chloride von Platin und von Quecksilber niedergeschlagen wird, aber nicht rein, sondern gemengt mit anderen Zersetzungsproducten, welche sowohl dem Niederschlag als auch der Flüssigkeit eine blaue oder blaugrüne Farbe ertheilen, und mit Eisenchlorid nimmt sie eine bläulich schwarze Farbe an. Es glückte inzwischen nicht sie so rein von diesen fremden Einmengungen zu erhalten, dass ihre Eigenschaften beurtheilt werden konnten. Beide Niederschläge sind in siedendem Wasser auflöslich; das Quecksilberdoppelsalz schiesst daraus in kleinen weissen, und das Platinsalz in rothgelben, warzenähnlichen Krystallen an. Das Platinsalz enthält 13,4 Proc. Platin.

Apophyllensäure.

9. *Apophyllensäure.* Diese Säure wird nicht immer erhalten. Sie ist aus dem Cotarnin-Platindoppelsalze erhalten worden, nach der Zersetzung mit Wasserstoffsulfid und Uebersättigung mit Barythydrat, wo sie dann in dem Barytsalz enthalten ist, nachdem man daraus das Cotarnin mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen hat (S. oben). Wird das Barytsalz lange Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so bekommt man eine gelbe Lösung, welche nach dem Filtriren und Verdunsten gelbe Krystalle absetzt, die durch Umkrystallisiren farblos erhalten werden. Wahrscheinlich ist diese Säure ein Zersetzungsproduct des Cotarnins in dem Platindoppelsalze.

Sie ist eine stickstoffhaltige Säure, welche sowohl mit als auch ohne Wasser krystallisirt erhalten wird. Mit Krystallwasser bildet sie scharfe, farblose Rhombenoctaëder, welche Quadratoctaëdern sehr nahe kommen. Die Basen-Winkel sind

92° und 88°, und die Kantenwinkel 106°28', 103°24' und 119°. Sie lassen sich leicht parallel mit der Base theilen und die Durchgangsfläche hat Perlmutterglanz, ähnlich wie beim Apophyllit, woher auch der Name der Säure abgeleitet worden ist. Sie verlieren ihr Krystallwasser beim Erwärmen, selbst in Wasser und werden dadurch weiss, ohne zu zerfallen. Dieses Wasser beträgt 9 Procent. In Wasser lösen sie sich wenig und langsam, und wird dasselbe damit bis zur Sättigung gekocht, so schiessen sie beim Erkalten in vereinigten langen Prismen wieder an, die nicht fatisciren. Aus einer nicht gekochten Lösung schiessen sie wasserhaltig in Quadratoctaëdern an. Sie sind unlöslich in Alkohol und in Aether, schmecken schwach sauer und zusammenziehend, röthen Lackmuspapier stark und geben bei der trocknen Destillation die flüchtige Base Chinolin.

Diese Säure gibt mit Basen lösliche Salze. Das Ammoniaksalz ist leicht löslich und krystallisirt in Tafeln. Das durch doppelte Zersetzung gebildete Silbersalz setzt sich allmälig in Krystallsternen ab. Es verpufft in gelinder Wärme eben so heftig, wie oxalsaures Silberoxyd. Der Rückstand ist kohlschwarz und lässt beim völligen Verbrennen einen Schwamm von weissem Silber zurück.

Die geringe Quantität, welche von dieser Säure erhalten wurde, hat keine ausführlichere Untersuchung derselben gestattet.

Narkotinsäure. 10. *Wirkung von Kalihydrat auf Narkotin.* Wöhler hat gefunden, dass Kalihydrat in verdünntem Zustande, selbst im Sieden, nicht auf Narkotin einwirkt, aber dass sich dasselbe, wenn

man es mit einer sehr concentrirten Lösung von Kali hinreichend lange Zeit kocht, mit dem Kali vereinigt, und zu einer ölartigen, in der Kalilauge unauflöslichen Verbindung schmilzt, welche nach dem Abgiessen der Lauge die Farbe und Consistenz von Terpenthin hat, ungefähr so wie ein Harzkali. Sie ist dann in Wasser mit gelber Farbe auflöslich und die Lösung hat einen sehr bitteren Geschmack. Wird diese Lösung gekocht, so schlägt sich Narkotin in Krystallschuppen nieder, wozu aber langes Kochen erforderlich ist. Das Kali hält einen gelben Körper zurück, der ohne Zweifel ein Product der Metamorphose auf Kosten der Luft ist. Wöhler hat diese Verbindung *narkotinsaures* Kali genannt. Auch in der terpenthinähnlichen Form scheiden sich Kali und Narkotin allmälig von einander, indem sich Krystalle von Narkotin darin bilden, vermuthlich durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft. Diese Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und bleibt nach der Abdestillation des Alkohols unverändert zurück. Sie kann direct erhalten werden, wenn man Kalihydrat in Alkohol auflöst und dann Narkotin hinzusetzt, welches sich in grosser Menge darin auflöst, so dass es ein syrupdickes Liquidum damit bildet. Die Lösung kann mit Wasser verdünnt werden, ohne dass sie sich zersetzt, aber kocht man sie dann, so schlägt sich Narkotin daraus nieder. Die Verbindung ist unlöslich in Aether, aber sie löst sich in einem Gemenge von Alkohol und Aether. Die Lösung in Alkohol erhält sich, wenn man sie gegen Kohlensäure schützt, mehrere Monate lang. Salzsäure schlägt daraus Chlorkalium nieder, worauf die Flüssigkeit salz-

saures Narkotin aufgelöst enthält; überhaupt wird die Kaliverbindung durch Säuren in Kalisalz und Narkotinsalz getheilt. Selbst Kohlensäure schlägt, wenn man sie in eine Lösung der Kaliverbindung in Alkohol leitet, zweifach-kohlensaures Kali und Narkotin nieder, die durch Wasser getrennt werden können. Wird die Verbindung mit Essigsäure übersättigt, so schlägt Ammoniak nicht eher das Narkotin daraus nieder, als bis das Gemenge erhitzt wird.

Die Kaliverbindung gibt mit Baryt- oder Kalksalzen keinen Niederschlag. Salmiak fällt Narkotin nach einer Weile aus. Salpetersaures Silberoxyd gibt einen blassgelben Niederschlag, der in Wasser so auflöslich ist, dass er nicht ausgewaschen werden kann. Die Lösung davon in Wasser wird dunkel, schwarz und setzt an dem Glase eine Metallhaut ab, die ein blaugrünes Licht durchlässt; ausserdem schlägt sich Narkotin nieder, geschwärzt durch Silber oder dessen Oxydul. Essigsaures Bleioxyd gibt eine voluminöse gelbe Verbindung, die in einem Ueberschusse von dem Bleisalze auflöslich ist, welche aber mit Wasser ausgewaschen werden kann, und nach dem Trocknen in Alkohol auflöslich ist, aber mit Zurücklassung von auf Kosten der Luft gebildetem kohlensauren Bleioxyd. Die Lösung gibt in Folge davon beim Verdunsten sowohl Krystalle von Narkotin als auch eine warzenförmige Krystallisation von narkotinsaurem Bleioxyd, die sich aber nicht sicher von einander scheiden lassen. Die Verbindung, so rein als sie erhalten werden konnte, enthielt 37,9 Proc. Bleioxyd, und schien also aus 2 Atomen Bleioxyd und 1 Atom Narkotin zu bestehen.

Aber wahrscheinlich ist der elektronegative Körper, in welchen sich das Narkotin durch Kali verwandelt, nicht mehr Narkotin, sondern entstanden durch Hinzufügung oder durch Abziehen von Wasseratomen, welche, wenn die Wirkung der Base vermindert wird, weggenommen oder hinzugefügt werden, so dass sie dass Narkotin wieder herstellen, ungefähr so, wie Kali auf einige Metamorphosen-Producte des Indigo's wirkt.

Narkotin und Opiansäure mit Chlor.

Narkotin und Opiansäure mit Chlor. Das Narkotin wird in Chlorgas gelb und dies geschieht rasch bei + 100°. Wasser wird nicht dabei gebildet, aber wohl Salzsäure. Die gelbe Masse quillt in Wasser auf, indem sich ein Theil davon auflöst. Die Lösung ist gelb, wird beim Verdunsten dunkler und lässt einen schwarzgrünen, in Wasser löslichen Körper zurück, woraus Ammoniak ein graues Narkotin niederschlägt, und die filtrirte Flüssigkeit hat eine rothbraune Farbe.

Das in Wasser Unlösliche löst sich in Alkohol mit gelber Farbe und beim Verdunsten verändert es sich ähnlich, wie das in Wasser Lösliche; der Rückstand ist in Wasser unlöslich, aber Salzsäure zieht daraus Narkotin aus, worauf Ammoniak das Narkotin fleischroth niederschlägt.

In Chlorgas geschmolzene Opiansäure entwickelt Wasser und Salzsäure, indem sie sich gelb und zuletzt gelbroth färbt, aber die Verbindung konnte auf keinem bestimmten Verbindungsgrade erhalten werden. Sie erstarrt beim Erkalten amorph, ist unlöslich in Wasser, aber mit rothgelber Farbe auflöslich in warmem Alkohol, der sie beim Erkalten wieder amorph absetzt. Aus der übrigbleibenden Lösung schlägt Wasser nieder, was

noch darin zurück ist, und was sich, wenn man das Gemische erhitzt, ansammelt und dann einem braunen Harze ähnlich ist. Die Flüssigkeit enthält freie Salzsäure. Der braune Körper enthält Chlor, schmilzt leicht und riecht dabei wie Myrrha. Er kann entzündet werden und entwickelt dabei Salzsäure. Von Alkali wird er mit rothgelber Farbe aufgelöst und daraus durch Salzsäure wieder gefällt.

Bebeerin und Sepeerin.

In Demerary wächst ein Baum, der viel als Bauholz verschifft wird, welches von den Engländern wegen seiner gelbgrünen Farbe Greenheart genannt wird. Der Baum wird von den englischen Einwohnern Bebeeru und von den holländischen Sepeeri genannt (vermuthlich soll ee in diesen beiden Namen wie i ausgesprochen werden). In der Rinde dieses Baums, welcher in die Familie der Laurineen zu gehören scheint, fand der englische Arzt Rodie 1834 eine vegetabilische Salzbasis, deren schwefelsaures Salz er gegen intermittirende Fieber anwandte, als ein wirksames Surrogat für Chininsalze, ohne aber diese Basis in chemischer Beziehung weiter zu studiren, was nachher von Maclagan *) geschehen ist. Derselbe erhielt die Bebeerurinde in grossen flachen Stücken von 1 bis 2 Fuss Länge, 2 bis 6 Zoll Breite und ungefähr 4 Linien Dicke. Ihre äussere Seite ist rissig und runzlich, der Bruch uneben und faserig, die Farbe zimmetbraun. Die Rinde ist geruchlos, schmeckt aber stark und anhaltend bitter und zugleich zusammenziehend.

Maclagan hat darin zwei Basen gefunden,

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharmac. XLVIII, 106.

welche durch Aether geschieden werden können, und von denen er die in Aether lösliche *Bebeerin* und die darin unlösliche *Sepeerin* genannt hat. Sie sind auch in der Frucht enthalten, die aber mehr als die Hälfte von ihrem Gewicht Stärke enthält, welche ihre Abscheidung daraus sehr erschwert.

Die Rinde wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, worauf man dieses verdunstet, wobei sich viel Extractabsatz mit Gypsnadeln gemengt abscheidet. Aus der filtrirten Flüssigkeit schlägt Ammoniak die Basen dunkelgrau und gerbsäurehaltig nieder, so dass sie nach dem Waschen und Trocknen fast schwarz werden. Dann werden sie zu einem feinen Pulver gerieben, von Neuem in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und die Lösung mit thierischer Kohle behandelt, worauf die filtrirte Flüssigkeit hellgelb ist und sehr bitter schmeckt. Darauf fällt Ammoniak die Basen fast weiss und sie erhalten sich nun auch so in der Luft. Alkohol löst sie mit Zurücklassung von einigen wenigen braunen Flocken, die Lösung ist alkalisch und pomeranzengelb, und lässt beim Verdunsten eine glänzende, amorphe, harzähnliche Masse zurück, die in einer dünnen Schicht durchsichtig ist. Die wohl ausgetrocknete und zu Pulver geriebene Masse wird mehrere Male nach einander mit Aether ausgekocht, der frei von Alkohol und von Wasser sein muss, wodurch sich der grösste Theil davon mit gelber Farbe auflöst. Das Bebeerin ist schwer löslich in dem Aether, so dass die Behandlung damit fortgesetzt wird, bis derselbe nichts mehr davon auszieht. Nach Abdestillation des Aethers bleibt das Bebeerin in

und Will*) betrachten die Verbindung von Senföl mit Ammoniak als eine eigenthümliche vegetabilische Salzbasis, die sie *Thiosinamin* nennen, und von allen bis jetzt anwendbaren Beweisen für die Richtigkeit der Ansicht, dass diese Basen aus einem mit Ammoniak verbundenen Paarling bestehen, ist sie der augenfälligste.

Der kurze Auszug in der citirten Arbeit aus Varrentrapp's und Will's Erfahrungen darüber gibt an, dass sich das Thiosinamin mit Säuren zu Salzen vereinigt, welche nicht krystallisirt erhalten werden, dass es sich mit Salzsäuregas vereinigt, und dass die Lösung von diesem Salz, wenn man sie mit Platinchlorid versetzt, ein Doppelsalz gibt, welches aus $PtCl^2 + NH^4Cl + C^8H^{10}N^2S^2$ besteht, d. h. aus 1 Atom Platinsalmiak, gepaart mit 1 Atom Senföl. Mit Quecksilberchlorid gefällt, gibt es eine Verbindung von diesem mit Thiosinamin, welche aus $2HgCl + NH^5C^8H^{10}N^2S^2$ besteht, wonach also das Quecksilbersalz dieselbe Natur hat, wie das von Löwig und Weidmann dargestellte Silbersalz.

Der Schwefel kann aus dem Paarling des Ammoniaks weggenommen werden, ohne dass die basischen Eigenschaften verloren gehen. Die dadurch entstehende neue Verbindung ist zuerst von Robiquet und Bussy dargestellt worden, aber Varrentrapp und Will haben gezeigt, dass sie eine Pflanzenbasis ist. Sie ist *Sinamin* genannt worden. Man bewirkt die Abscheidung des Schwefels am besten auf die Weise, dass man

---

*) Handb. d. Chemie, mit Rücksicht auf Pharmacie, von Dr. J. Liebig. I, 1162 und 1171.

Bleioxyd durch kaustisches Kali fällt, auswäscht und dasselbe dann mit Thiosinamin und Wasser zu einem Brei anrührt, den man im Wasserbade erhitzt, bis der Schwefel ausgefällt worden ist, was dadurch erkannt wird, dass ein Tropfen von der klaren Lösung, wenn man ihn zu einer Lösung von Bleioxyd in Kali setzt, kein Schwefelblei mehr niederschlägt. Ein Theil von dem Wasserstoff in der Basis oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs im Bleioxyd zu Wasser, während sich das Blei mit dem Schwefel zu Schwefelblei vereinigt. Die Masse wird dann zuerst mit siedendem Wasser und darauf mit siedendem Alkohol ausgezogen und die gemengten Lösungen zur Syrupdicke verdunstet. Der Rückstand ist farblos und setzt sehr langsam, z. B. erst nach 6 bis 8 Wochen die neue Base in Krystallen ab, welche Krystallwasser enthalten und über Schwefelsäure verwittern. Sie schmelzen beim Erwärmen und werden bei + 100° wasserfrei, aber es dauert dann lange Zeit, ehe die geschmolzene Masse wieder erstarrt. Zwischen + 160° und + 200° geht Ammoniak weg mit Zurücklassung von einem gelblichen Rückstande, der nach dem Erkalten harzähnlich ist, sich wenig in Wasser löst, aber in Salzsäure auflöslich ist. Das Sinamin besteht nach ihnen aus (C = 75,12):

	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	8	58,35
Wasserstoff	12	7,27
Stickstoff	4	34,38.

Atomgewicht = 1029,92 = $NH^3 + C^8H^6N^2$. Es ist eine starke Salzbasis, welche Ammoniaksalze zersetzt und die Salze von Eisenoxyd, Kupferoxyd und Bleioxyd niederschlägt.

Wird der Schwefel aus dem reinen Senföl durch gefälltes Bleioxyd weggenommen, so entsteht ebenfalls eine Basis, die schon früher von E. Simon (Jahresb. 1842, S. 364) entdeckt und *Sinapolin* genannt, aber nicht als eine Basis erkannt worden ist. Sie wird, ausser auf die angeführte Weise, auch erhalten, wenn man Senföl in einer verschlossenen Flasche mit Barythydrat und Wasser digerirt, bis der Geruch des Oels ganz verschwunden ist. Das Senföl erleidet dadurch eine tiefer eingreifende Zersetzung, indem kohlensaures Bleioxyd und Schwefelblei oder kohlensaure Baryterde und Schwefelbarium gebildet werden. Man trocknet die Flüssigkeit ein und zieht sie mit siedendem Wasser oder mit siedendem Alkohol aus, aus denen dann das Sinapolin beim Erkalten anschiesst. Es schmilzt bei + 100° und erstarrt beim Erkalten zu einer schön krystallisirten Masse. Es löst sich nicht in Kalilauge von einer gewissen Concentration, aber es schmilzt darin, wenn man sie zusammen erhitzt, und erstarrt dann wieder unverändert. Seine Lösung in siedendem Wasser reagirt alkalisch. Bei + 100° verliert es nichts an Gewicht. In höherer Temperatur wird es theils sublimirt und theils zersetzt. Es absorbirt Salzsäuregas, erhitzt sich dadurch und schmilzt. Die Verbindung wird partiell durch Wasser zersetzt, indem Sinapolin abgeschieden wird. Sie gibt Niederschläge mit den Chloriden von Platin und von Quecksilber. Mit Schwefelsäure und mit Essigsäure bildet das Sinapolin lösliche Salze, aus denen dasselbe durch kaustisches Ammoniak in der Kälte niedergeschlagen wird. Das Sinapolin besteht aus (C=75,12):

	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	14	59,398
Wasserstoff	24	8,639
Stickstoff	4	20,436
Sauerstoff	2	11,537

Atomgewicht 1733,51 $= NH^3 + C^{14} H^{18} N^2 O^2$. Durch Versuche fiel das Atomgewicht ein wenig höher aus, nämlich = 1784. Varrentrapp und Will erklären dabei die Metamorphose des Senföls so, dass aus 2 Atomen $C^8 H^{10} N^2 S^2$ zwei Atome Kohlensulfid $= C^2 S^4$ austreten, welche kohlensaures Metalloxyd und Metall-Sulfocarbonat bilden und durch 2 Atome Wasser ersetzt werden, was vollkommen mit der angegebenen Formel übereinstimmt. Es ist klar, dass sich dabei das 1 Aequivalent Stickstoff in Ammoniak verwandelt. — Vermuthlich haben wir eine Mittheilung der Versuche zu hoffen, auf die sich diese wichtigen Resultate gründen.

Indifferente Pflanzenstoffe. Zucker.

E. Wolff*) hat mit besonderer Genauigkeit die Krystallformen des Zuckers studirt, beschrieben und gezeichnet, worüber ich auf seine Abhandlung verweisen muss.

Ventzke**) hat eine Fortsetzung seiner Versuche über den Einfluss der Zuckerarten auf polarisirtes Licht mitgetheilt, welche im vorigen Jahresberichte, S. 374, mitgetheilt wurden. Er fand, dass eine Lösung von Rohrzucker, welche die Polarisationsebene nach Rechts dreht, diese Wirkung nicht in einer sich erhöhenden Temperatur verändert. In Erwägung des Umstandes,

*) Journ. f. pract. Chem. XXVIII, 129.

**) Daselbst S. 101.

dass eine sich erhöhende Temperatur dazu beiträgt, diese Ebene nach Rechts zu drehen, während dagegen durch Ausdehnung der Flüssigkeit und durch das dadurch verminderte specif. Gewicht die Drehung abnehmen muss, hielt er es für wahrscheinlich, dass diese entgegengesetzten Wirkungen vielleicht so gleich sein könnten, dass dadurch alle Wirkung der Temperatur aufgehoben würde, was aber dagegen nicht der Fall mit Traubenzucker sein dürfte, welcher die Ebene nach Links dreht, bei dem also die Wirkung der Temperatur und der verminderten Dichtigkeit der Drehungsrichtung des Zuckers entgegengesetzt geschieht, was auch der angestellte Versuch vollkommen darlegte.

Ventzke hat ferner die verschiedenen specif. Gewichte von Zuckerlösungen untersucht, und Tabellen aufgestellt, durch deren Anwendung der Fabrikant mit einem Areometer den ungleichen Gehalt an Rohrzucker, Syrup und Feuchtigkeit in Lösungen beurtheilen kann, aber dieser Gegenstand liegt zu sehr in dem Gebiete der eigentlichen Technologie, als dass er hier aufgenommen werden könnte.

Zu einer ähnlichen Anwendung hat Biot*) Angaben über den Einfluss des polarisirten Lichts mitgetheilt. Aber die hierzu erforderliche Berechnung dürfte wohl noch lange die Anwendung dieser seiner Forschung für technische Zwecke verhindern.

Bekanntlich dreht der Zucker, welcher durch Schwefelsäure aus Rohrzucker, Stärke und Gummi

*) L'Institut, Nr. 488, p. 141.

hervorgebracht wird, ehe er Gelegenheit hatte zu krystallisiren, die Polarisationsebene nach Links; ist er aber einmal krystallisirt gewesen und wird er dann wieder aufgelöst, so dreht er dieselbe nach Rechts. Mitscherlich*) hat gezeigt, dass hierbei zuerst Fruchtzucker gebildet wird; der sich aber, nachdem er zur Krystallisation gebracht worden ist, in Traubenzucker verwandelt hat. Bereitet man Fruchtzucker, z. B. aus Trauben und erhitzt man ihn im Wasserbade, bis er nichts mehr an Gewicht verliert, so besteht er aus $C^{12}H^{24}O^{12}$; der Traubenzucker verliert unter ähnlichen Umständen 2 Atome Wasser, und bekommt ganz dieselbe Zusammensetzung. Der letztere nimmt, wenn man ihn feuchter Luft aussetzt, dieses Wasser wieder auf und krystallisirt. Der Fruchtzucker verhält sich nun auf dieselbe Weise, und es geschieht sehr rasch, wenn man 2 Atome Wasser hinzusetzt, er ist dann Traubenzucker und dreht die Polarisationsebene nach Rechts.

Nectar der Blumen.

Braconnot**) hat den Zuckersaft untersucht, welcher sich in den Honiggefässen oder Nectarien der Blumen ansammelt. Diese Untersuchung ist bei 36 verschiedenen Pflanzen ausgeführt worden, und es hat sich herausgestellt, dass er im Allgemeinen aus 13 Proc. Rohrzucker, 10 Proc. nicht krystallisirendem oder Fruchtzucker und 77 Proc. Wasser besteht. Inzwischen enthält er bei einigen wenigen Pflanzen den Rohrzucker in so grossem Verhältnisse, dass der süsse Saft in der Luft ganz und gar zu einem oder mehreren farblosen,

*) Poggend. Ann. LIX, p. 96.

**) Journ. f. pract. Chem. XXX, 263.

regelmässigen Krystallen erstarrt, z. B. bei Rhododendrum ponticum und Cactus Ackermanni; von dem letzteren gab eine einzige Blumenkrone 0,1 Gr. krystallisirten Zucker. Da die Bienen von diesem süssen Saft ihren Honig einsammeln, und da dieser Honig keinen Rohrzucker, sondern Traubenzucker enthält, so ist es klar, dass der erstere in den Organen der Bienen in den letzteren verwandelt wird. Braconnot fand im Uebrigen darin weder Gummi noch Mannazucker. Der Rohrzucker wurde von dem Fruchtzucker nach dem Eintrocknen des Saftes durch wasserfreien Alkohol geschieden, worin sich der letztere mit Zurücklassung des ersteren auflöste, wiewohl sich auch von diesem ein wenig in dem Alkohol löste.

Honigthau auf Lindenblättern.

Langlois*) hat den sogenannten Honigthau auf den Blättern der Linden untersucht, welcher in den trocknen Monaten Mai und Juni 1842 zu Strassburg an den Linden in solcher Menge ausschwitzte, dass er zu gewissen Tageszeiten in Gestalt eines feinen Regens herabfiel. Es war ein gelblicher Syrup, löste sich vollkommen in Wasser auf, und zeigte bei der Analyse, dass er Traubenzucker, Fruchtzucker, Mannazucker, Gummi, Albumin, wenig Gerbsäure, ein pflanzensaures Salz von Kali und Kalk, Chlorkalium, Chlorcalcium und schwefelsauren Kalk enthält.

Aus dem mit Wasser verdünnten Syrup coagulirte durch Kochen ein wenig Albumin, und aus der mit Hefe versetzten und ausgegohrenen Flüssigkeit wurde durch Verdunstung der Mannazucker krystallisirt erhalten, dessen Quantität sich

*) Journ. f. prakt. Chem. XXIX, 444.



zu der des übrigen Zuckers verhielt wie 1:4. Der Syrup röthete Lackmuspapier, was Langlois der Gegenwart von freier Aepfelsäure oder vielleicht Milchsäure zuschreibt.

Zucker von Eucalyptus.

Johnston*) hat einen Zucker untersucht, welcher auf van Diemens Land von verschiedenen Species der Gattung Eucalyptus herabfliesst und in Tropfen erstarrt, die dort in bedeutender Menge eingesammelt werden. Er bildet kleine abgerundete, weiche, gelbe Massen, welche süss schmecken, aber weniger wie Rohrzucker und selbst weniger wie die gewöhnliche Manna. Er löst sich völlig in Wasser auf, und in Alkohol mit Zurücklassung von ein wenig Gummi, aber Aether zieht daraus nur einen wachsähnlichen Körper aus. Aus seiner Auflösung in Wasser schiesst er schwierig in runden Massen an, die von prismatischen Nadeln ausgemacht werden. Aus einer gesättigten Lösung in Alkohol schlägt er sich dem grösseren Theil nach beim Erkalten wieder nieder in schönen, aber feinen weissen Krystallen, und auf der Innenseite des Glases setzt er sich als eine weisse und harte Krystallkruste ab. Die aus dem Alkohol abgesetzten Krystalle wurden analysirt und es fanden sich darin die Elemente nach derselben relativen Anzahl wie im Traubenzucker, was er aber verdoppelt zu $C^{24}H^{56}O^{28}$; aber es geht schon aus seinem Verhalten zu Alkohol hervor, dass er nicht diese Zuckerart ist. Rasch erhitzt bis zu + 100° schmilzt er und verliert 5 Atome Wasser, und er kann mehrere Stunden lang in dieser Temperatur geschmolzen erhalten

*) Journ. f. prakt. Chem. XXIX, 485.

werden, ohne dass er noch mehr Wasser verliert. Wird er aber einige Stunden lang bei + 80° erhalten, so gehen, ohne dass er schmilzt, 7 Atome Wasser weg, und dann schmilzt er nicht eher als bei + 132°, und er kann dann ohne weitere Veränderung lange Zeit bei + 146° erhalten werden. Der Zucker, welcher auf diese Weise sein Wasser verloren hat, zerfliesst in feuchter Luft, und die geschmolzene Masse verwandelt sich nachher allmälig in strahlige Krystalle, und erfährt also in umgekehrter Ordnung die beiden Stadien von 5 und 7 Atomen Krystallwasser.

Als dieser Zucker mit Wasser und Bleioxyd gemischt, dann eingetrocknet und bei + 146° erhitzt wurde, so schien er 2 Atome Wasser mehr oder in allem 9 Atome zu verlieren. Aber die trockne Masse zog Feuchtigkeit aus der Luft an und dann löste Wasser bleifreien Zucker daraus auf. Wäre der Wassergehalt = 7 Atome, so ist der Zucker = $C^{24}H^{42}O^{21}$; beträgt er aber 9 Atome, so ist er = $C^{24}H^{58}O^{19}$.

Johnston scheint nicht untersucht zu haben, ob dieser Zucker in Gährung versetzt werden kann. Er vergleicht ihn mit Mannazucker, von dem er sich aber durch einen viel geringern Gehalt an Wasserstoff und durch seine Schmelzbarkeit bei + 100° unterscheidet, während dagegen der Mannazucker bei + 146° weder schmilzt noch sein Gewicht verändert. Er beabsichtigt, seine analytischen Versuche weiter auszudehnen.

Mannazucker.

Döbereiner*) gibt an, dass wenn man eine höchst concentrirte Lösung von Mannazucker mit

*) Journ. für pract. Ch. XXIX, 452.

so viel von dem mit Sauerstoffgas gesättigten schwarzen Platinniederschlag (oxyphoren Platin) vermischt, dass sie eine feuchte pulverförmige Masse bildet, und diese dann über Quecksilber in Sauerstoffgas bringt, das Sauerstoffgas absorbirt werde und sich der Mannazucker in eine Säure verwandele, welche unter ähnlichen Umständen auch aus Glycerin erhalten werde. Wird das Gemenge noch längere Zeit darin gelassen, so verwandelt sich diese Säure durch die katalytische Einwirkung des Platins in Kohlensäure und in Wasser.

Stärke.

Döbereiner *) hat gezeigt, dass unreife Aepfel und Birnen Stärke enthalten. Schneidet man eine Scheibe von der unreifen Frucht ab und bestreicht sie mit Jodwasser, so färbt sie sich blau, und zerreibt man die unreife Frucht auf einen Reibeisen, und behandelt man das Mus wie zerriebene Kartoffeln, so erhält man ebenfalls die Stärke abgeschieden.

Jacquelin **) gibt an, dass man Stärke in + 60° bis + 70° warmem Wasser löslich machen kann, so dass sie sich aufgelöst erhält und flüssig bleibt. Man bereitet bei + 60° eine Infusion von 8 Theilen Malz mit 30 Th. Wasser, filtrirt und mischt 25 Th. Stärke hinzu, worauf man sie eine Stunde lang zusammen stehen lässt, dann auf Gyps oder auf einem Ziegelstein das Liquidum abtropfen lässt und die Masse bei + 40° trocknet. Diese Stärke löst sich in 6 Theilen Wasser von + 70° und die Lösung ist flüssig. Sie behält länger als 1 Jahr die Eigenschaft lös-

*) Daselbst XXVIII, 167.

**) L'Institut, No. 491, p. 172.

lich zu sein, aber nach 2 Jahren löst sie sich nicht mehr auf. Die Erklärung davon ist, dass die kleine Quantität von Diastas, welche sich an der Stärke befestigt hat, hinreicht, dieselbe bei + 60° bis 70° in Stärkegummi zu verwandeln; aber dass das Diastas mit der Zeit zerstört wird, so dass sich dann die Stärke nicht mehr auflöst.

Gluten aus Roggen.

Heldt*) hat den Pflanzenleim (Gluten) von Roggen untersucht. Er wurde mit Alkohol aus Roggenmehl erhalten, dann durch Aether von Fett und durch Wasser von Zucker befreit. Feucht riecht er brodähnlich, ist gelb, biegsam, so dass er geknetet werden kann. Nach dem Trocknen ist er braun, hornartig, von glasartigem Bruch und schwierig zu Pulver zu zerreiben. Er ist unlöslich in kaltem Wasser, und wenig löslich in siedendem. Dagegen löst er sich in siedendem Alkohol und wird daraus durch Wasser niedergeschlagen, so wie auch durch Bleizucker und Quecksilberchlorid. Im Uebrigen zeigt er das Verhalten des Pflanzenleims von Waizen gegen Alkalien und Säuren.

Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	1.	2.
Kohlenstoff . . .	56,38	56,15
Wasserstoff . . .	7,87	8,06
Stickstoff	15,83	15,83
Schwefel und Sauerstoff	19,92	10,96.

Mulder**) hat völlig reinen Pflanzenleim aus Waizen analysirt und ihn aus 1 Atom Schwefel und 5 Atomen Protein zusammengesetzt gefunden

*) Ann. der Ch. und Pharm. XLV, 198.

**) Privatim mitgetheilt.

nach der Formel $= 5 (C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}) + S$. Er bemerkt, dass bei den Analysen, welche mit chromsaurem Bleioxyd oder mit einem Zusatz von chlorsaurem Kali angestellt werden, und wobei also Sauerstoffgas entwickelt wird, bei Anwendung des Liebig'schen Kalirohrs der Kohlenstoffgehalt stets zu gross erhalten wird, wenn nicht vorher die darin befindliche Kalilauge mit Sauerstoffgas gesättigt worden sei, indem sonst während der Operation ausser Kohlensäuregas auch Sauerstoffgas absorbirt wird, dessen Gewicht als Kohlensäure berechnet wird, und er glaubt, dass die Abweichung, welche sich zwischen seinem Resultat und denen, welche aus dem Laboratorium zu Giessen publicirt worden sind, herausgestellt haben, davon herrühre, dass diese Vorsichtsmaassregel da nicht beobachtet worden sei.

Legumin.

Rochleder *) hat in Bezug auf Dumas' und Cahour's Analyse das Legumins (Jahresb. 1844, S. 374) eine neue Untersuchung dieses Körpers in Liebig's Laboratorium vorgenommen. Er wusch abgehülsete Erbsen mit warmem Wasser, bis sich dieses nicht mehr davon färbte, und liess sie dann mit warmem Wasser bedeckt stehen, bis sie hinreichend aufgequollen waren, um darin zerrührt werden zu können. Die breiförmige, wohl zerriebene Masse wurde mit Wasser verdünnt, und mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, um eine Abscheidung des Legumins zu verhindern; das Aufgelöste liess er dann durch ein Seihetuch gehen und sich dann klären, worauf das klare Liquidum mit Essigsäure ausgefällt

*) Ann. d. Chem. u. Pharmac. XLVI, 155.

wurde. Das abgeschiedene Legumin wurde in einer verschlossenen Flasche mit kaltem Wasser durch Abgiessungen ausgewaschen, dann in kalter concentrirter Kalilauge aufgelöst, wobei eine Erwärmung vermieden wurde. Es löste sich darin leicht auf, aber trübe von einem darin unlöslichen und aufgeschlämmten Körper, der bald nachher in voluminösen Flocken sich daraus absetzte und die Flüssigkeit klar zurückliess. Die Lösung wurde abgegossen und durch mehrere Filtra zugleich filtrirt, weil sie schwierig durchgeht. Aus der filtrirten Flüssigkeit wurde das Legumin mit Essigsäure im Ueberschuss niedergeschlagen, gut ausgewaschen und dann in Ammoniak aufgelöst, womit es eine trübe Lösung gab, die aber durch Filtriren klar wurde. Daraus wurde es wieder durch Essigsäure im Ueberschuss niedergeschlagen, und mit Alkohol und Aether ausgekocht. Es war dann weiss, wurde beim Trocknen gelb, liess sich zu einem weissgelben Pulver zerreiben, röthete Lackmuspapier, und löste sich nicht in concentrirter Essigsäure, wodurch es sich von Casein verschieden ausweist, indem sich dieses darin auflöst, aber es löste sich vollkommen klar in Kali und in Ammoniak. Die Lösung in Kali fängt nicht eher an Ammoniak zu entwickeln, als bis die Lösung so concentrirt geworden ist, dass sie beim Erkalten anfängt zu erstarren. Ueberlässt man sie sich 8 bis 10 Tage lang beim Zutritt der Luft, so fängt sie an nach Ammoniak zu riechen und weisse Flocken abzuscheiden. Man kann fragen: ist dieser Körper, welcher sauer reagirt und welcher mit kaustischem Kali behandelt worden war, gegen dessen Einwirkung

die Protein-Verbindungen so empfindlich sind, noch dasselbe Legumin, so wie es in den Erbsen enthalten ist? Es wurde durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd analysirt und nach einer Mittelzahl von 6 Analysen zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff	54,49
Wasserstoff	7,40
Stickstoff	14,78
Schwefel und Sauerstoff	23,33
	100,00.

Hier weicht das Resultat von Dumas' und Cahour's Analysen um $4\frac{1}{2}$ Proc. Kohlenstoff, nahe um 1 Procent Wasserstoff mehr, und ungefähr um 4 Proc. Stickstoff weniger ab. Wer von ihnen hat Recht?

Zellgewebe der Pflanzen.

Bekanntlich haben Hartwig und Schleiden gezeigt, dass das Holz der Bäume Stärke enthält und Payen*) hat durch eine ausführliche Arbeit dargelegt, dass das, was wir bisher als reines Lignin angesehen haben, ein Gemenge davon mit anderen, darin abgesetzten und davon umschlossenen Stoffen ist, deren ungleiche Einmengung die Veranlassung gewesen ist, dass das Lignin von verschiedenen Bäumen bei der Analyse ungleiche Resultate gab. Diese eingemengten Stoffe können aus fein zertheiltem Holz abgeschieden werden durch Ausziehen nach einander mit Alkali, Säure, Aether und Alkohol; aber sie erfordern eine wiederholte Einwirkung derselben, um vollkommen abgeschieden zu werden, worauf dann zuletzt das Zellgewebe, welches das eigentliche

*) Ann. des Sciences naturell. Bot. XI, 21 und XIV, 73.

Lignin ist, übrig bleibt, welches von Holz und von dem Pflanzenskelett verschiedener Pflanzen einerlei Zusammensetzung hat, was Payen durch eine grosse Anzahl von unter sich gut übereinstimmenden Analysen darlegte, wodurch er fand, dass es die chemische Zusammensetzung der Stärke hat = $C^{12}H^{20}O^{10}$. Fromberg *) hat unter Mulder's Leitung Payen's Untersuchung wiederholt und dessen Angaben im Ganzen bestätigt gefunden. Aber einige andere und, wie es scheinen will, entscheidende Versuche über die Zusammensetzung des reinen Zellgewebes sind ferner unter derselben Leitung von v. Baumhauer mit dem sogenannten vegetabilischen Elfenbein (Jahresb. 1844, S. 389) ausgeführt worden, welches sicherer von den fremden, darin enthaltenden Stoffen gereinigt werden konnte. Dasselbe wurde ebenfalls von Payen untersucht, aber er nahm nicht alle darin vorhandenen fremden Stoffe wahr, und hatte dasselbe also nicht rein zu seiner Analyse.

v. Baumhauer feilte es mit einer feinen Feile, siebte die Feilspäne durch ein Florsieb, liess das feine Pulver in einer verschlossenen Flasche mit einer concentrirten kalten Kalilauge übergossen mehrere Tage lang stehen, worauf die Lauge abgegossen wurde. Dies musste drei Mal wiederholt werden, ehe die zuletzt aufgegossene vierte Portion Lauge aufhörte etwas aufzulösen. Die Kalilauge färbte sich nicht durch das reine Zellgewebe, auch nicht das Ungelöste selbst. Durch Natron, wenn es selbst in verdünntem Zustande mit dem Pulver gekocht wurde, wie Payen

*) Scheikundige Underzoek. II, 31.

es anwandte, färbte sich so wohl die Flüssigkeit als auch das Ungelöste mehr oder weniger gelb. Das Ungelöste wurde mit siedendem Wasser ausgewaschen, dann mit siedender starker Essigsäure, darauf wieder mit siedendem Wasser, mit siedendem Alkohol und zuletzt mit Aether.

Das Kali und das siedende Wasser nahmen einen eigenthümlichen stärkeartigen Körper und Albumin auf, von dem die Essigsäure den Rest auszog. Alkohol und Aether lösten daraus Fett auf.

Das so gereinigte weisse Pulver wurde zwischen + 140 und + 150° getrocknet. Es gab 1 Proc. Asche. Mit Kupferoxyd verbrannt zeigt es sich nach Abzug der Asche zusammengesetzt aus (C = 75,12):

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	42,971	24	43,287
Wasserstoff	6,298	42	6,292
Sauerstoff	50,731	21	50,421.

Um diese Zahlen variiren sehr nahe die von Payen's und Fromberg's Analysen des Pflanzenzellgewebes, welches gereinigt worden war zuerst durch Kochen mit verdünntem kaustischem Natron und dann durch Behandlung mit Salzsäure oder Salpetersäure, Alkohol und Aether, so dass diese Formel für die Zusammensetzung des Gewebes als zuverlässig angesehen werden darf.

Die Stärkeart, welche Kali auszog, wurde durch Sättigung der Kalilösung mit Essigsäure und durch Hinzufügen einer mit kaustischem Ammoniak vermischten Lösung von essigsaurem Bleioxyd abgeschieden. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, dann in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Lösung ver-

dunstet, wobei sich die Stärke wieder pulverförmig absetzte. Nach Abzug der Asche wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff . . .	43,515
Wasserstoff . . .	5,930
Sauerstoff . . .	50,555,

so dass sie also in der Zusammensetzung nicht bedeutend von dem Zellgewebe abweicht.

Rochleder*) und Heldt haben das in allen den angeführten Flüssigkeiten unauflösliche Zellgewebe von verschiedenen Flechten untersucht und dasselbe nach einer Mittelzahl von 5 Versuchen zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,854):

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	46,08	36	46,15
Wasserstoff	6,67	62	6,54
Sauerstoff	47,25	28	47,31.

Unterscheidung von Leinen und Baumwolle.

Inzwischen scheint kaustisches Kali nicht auf jeden Pflanzenfaserstoff gleich zu wirken. Böttger**) gibt z. B. an, dass Leinen und Baumwollenfasern so verschieden davon angegriffen werden, dass man es anwenden kann, um zu entscheiden, ob ein Gewebe aus Leinen und Baumwolle besteht oder nicht. Er schreibt vor, dass man einen Quadratzoll von dem Gewebe, welches für ein Gemenge von beiden gehalten wird, in einer Lauge von gleichen Theilen Wasser und Kalihydrat 2 Minuten lang kochen, dann wieder herausnehmen, zwischen Löschpapier ausdrücken und nun die Fäden nach und nach auszupfen soll; die Leinenfäden sind dann dunkelgelb und

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVIII, 17.

**) Das. XLVII, 333.

die Baumwollenfäden entweder farblos oder nur hellgelb. Es ist klar, dass diese Probe nur an ungefärbtem Zeuge ausgeführt werden kann. Sie zeigt jedenfalls eine chemische Verschiedenheit zwischen beiden.

Kork.

Doepping*) hat in Liebig's Laboratorium eine Untersuchung des Korks angestellt, den er nach Payen's Methode durch Salpetersäure in Cellulose und in einen dadurch zerstörbaren (sogenannten inkrustirenden) Stoff theilte.

Der Kork wurde zu feinen Spänen gefeilt und diese nach einander mit Aether, Alkohol, Wasser und verdünnter Salzsäure ausgezogen, wodurch ein graurother Körper zurückblieb, welcher das ist, was man Suberin genannt hat, aber dessen Verhalten zu Salpetersäure auszuweisen scheint, dass er noch viel Korkwachs enthält, welches Aether und Alkohol nicht auszuziehen vermögen. Dieses Suberin wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff . .	67,80
Wasserstoff . .	8,70
Stickstoff . .	2,30
Sauerstoff . .	21,20

Das Inkrustirende enthielt also auch hier Stickstoff. Es ist zu bedauern, dass er nicht v. Baumhauer's Methode kannte, den Körper, welcher analysirt werden sollte, auch mit einer kalten starken Kalilauge zu behandeln. Es scheint jedenfalls entschieden zu sein, dass das, was die Cellulose des elastischen Korks inkrustirt, von

*) Ann. d. Chem. u. Pharmac. XLV, 286.

anderer Natur ist, als das, was die Cellulose der Holzarten inkrustirt.

Wird das Suberin im Sieden mit 8 bis 9 Theilen Salpetersäure von 1,30 bis 1,35 specif. Gewicht so lange behandelt, bis diese nicht mehr darauf einwirkt, so schwimmt auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine fette Säure, auf welche ich beim Korkwachs wieder zurückkomme, während sich ein weisser flockiger Niederschlag absetzt, der die Korkcellulose ist, auf welche Salpetersäure keinen Einfluss mehr ausübt. Dieselbe wird mit Wasser und darauf mit warmem Alkohol ausgewaschen.

Sie ist unlöslich in kaltem und warmem Wasser, in Alkohol, Aether und in concentrirter Salzsäure. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie leicht und ohne Farben-Veränderung aufgelöst. Sie schmilzt nicht, lässt sich entzünden und brennt mit leuchtender Flamme. Bei der trocknen Destillation gibt sie die gewöhnlichen Producte der stickstofffreien organischen Körper. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,12):

Kohlenstoff	. .	44,492
Wasserstoff	. .	6,250
Sauerstoff	. .	49,258.

Sie kommt also der vorhin angeführten Zusammensetzung der Cellulose so nahe, dass man wohl voraussehen kann, dass eine Behandlung mit Alkali dasselbe bis zur völligen Gleichheit damit würde gebracht haben können. Aber ungeachtet alle, welche vor Doepping die Cellulose untersucht haben, theils Kali und theils Natron zur Reinigung desselben anwandten, so scheint doch Doepping dies nicht versucht zu haben, und

er gibt nicht einmal an, wie sich die Korkcellulose zu Alkalien verhält.

Fette Oele. **Pressen des Ricinusöls.**

Beim Pressen des Ricinusöls besteht eine grosse Schwierigkeit darin, dass die Masse die Poren des Presstuchs verstopft oder selbst mit dem Oel hindurch dringt. Landerer*) empfiehlt, die zerstossenen, zum Pressen fertigen Kerne mit ihrem gleichen Volum Sägespänen oder Kleie zu mengen, wodurch diese Unbequemlichkeit ganz vermieden und das Oel durch Pressen mit Leichtigkeit erhalten wird. Der Kuchen muss von Neuem zerstossen und wieder gepresst werden, um alles Oel daraus zu bekommen.

Wachs.

Levy**) hat das Wachs analysirt und zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,0):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	80,20	68	80,31
Wasserstoff	13,44	136	13,38
Sauerstoff	6,36	4	6,40.

Dies stimmt sehr gut mit den im Jahresb. 1834, S. 293, von Ettling erhaltenen Resultaten so wie auch mit den im Jahresb. 1840, S. 477, angeführten analytischen Versuchen von Hess, Marchand und van der Vliet überein, welche sich davon nur durch das höhere Atomgewicht für den Kohlenstoff unterscheiden, welches diese bei der Berechnung anwandten.

Gleichwie zuerst Ettling und nachher Hess hat auch Levy gefunden, dass Cerain und Myricin unter sich isomerisch sind und also dieselbe Zu-

*) Buchn. Rep. Z. R. XXXIX, 229.
**) Comptes Rend. 1843. le 3 Avril.

sammensetzung haben wie das Gemenge davon, welches das Wachs ausmacht.

Levy gibt ferner an, dass sich, wenn man Wachs mit einem Gemenge von Kalihydrat und Kalkhydrat zusammenschmilzt, Wasserstoffgas entwickelt und talgsaures Kali erhalten wird. Die Verbindung wurde in Wasser aufgelöst und die Talgsäure darauf durch Salzsäure niedergeschlagen und analysirt, wodurch sich die Zusammensetzung der Talgsäure ergab = $C^{68}H^{136}O^{7}$. Daraus folgt, dass 1 Atomgewicht Wachs 3 Atomgewichte Wasser zersetzt. Daraus folgt ferner, dass durch höhere Oxydation der Talgsäure auf Kosten der Luft auch Margarinsäure muss erhalten werden können, und dass Cerain und Myricin isomerische niedrigere Oxyde von dem Radical der Margarinsäure sein können = $O^{54}H^{68}O^{2}$.

Warrington und Francis *) fanden, im Widerspruch mit Levy, dass dem aus der Verbindung mit Kali durch Säuren ausgeschiedenen Körper alle Eigenschaften einer Säure fehlen, dass er kein Merkmahl von krystallinischem Bruch hat, und bei +74° schmilzt. Sie fanden ihn zusammengesetzt aus 80,31 Kohlenstoff, 13,77 Wasserstoff und 5,99 Sauerstoff, wonach er also unverändertes Wachs ist. Aus seiner Auflösung in siedendem Alkohol setzte er sich in krystallinischen Flocken ab, und er liess sich leicht mit kaustischem Alkali zu einer Art Seife vereinigen. Vielleicht ist nur ein Temperatur-Unterschied die Ursache dieser widersprechenden Resultate.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1844, S. 338,

*) Chem. Gazette. 1843. Nr. 16. p. 442.

dass Ronalds gefunden habe, dass Wachs, in Uebereinstimmung mit fetten Säuren, Bernsteinsäure als Endproduct der Einwirkung von Salpetersäure darauf liefert. Dieser Gegenstand ist von Neuem von Gerhardt*) aufgenommen worden, welcher gefunden hat, dass das Wachs vor seiner endlichen Verwandlung in Bernsteinsäure Margarinsäure, Lipinsäure, Adipinsäure, Azoleinsäure und Oenanthsäure gibt; dagegen aber fand er keine Korksäure.

Deschamp's **) gibt an, dass wenn man 1 Theil Wachs, 5 Th. Salpetersäure von 1,38 specif. Gewicht und 5 Th. Wasser destillirt, bis nur noch wenig von der Säure in der Retorte bleibt, diesen Rückstand mit siedendem Wasser auswäscht, dasselbe nach dem Erkalten filtrirt und bis zur Trockne verdunstet, man eine Säure daraus ausziehen kann (wie ist nicht angeführt), welche der Korksäure ähnlich sei. Er gibt ferner an, dass wenn das Wachs mit mehr Salpetersäure behandelt werde, Buttersäure in dem Destillate enthalten sei. Er will auch bemerkt haben, dass sich buttersaures Kali bildet, wenn man Wachs mit Kalihydrat zusammenschmilzt.

Levy***) hat eine aus China erhaltene Wachsart untersucht, von der vermuthet wird, dass sie von Rhus succedaneum herstamme. Sie ist weiss, krystallinisch, nicht unähnlich dem Wallrath. Ihr Schmelzpunkt ist $= + 82^{\circ},5$. Sie verträgt, ohne ins Sieden zu kommen, den Siedepunkt des

---

*) Compt. Rend. le 24 Avril 1843.

**) Journ. de Pharm. et de Ch. IV, 205.

***) Compt. Rend. le 30 Oct. 1843.

Quecksilbers. Bei ihrer trocknen Destillation geht ein weisser Körper von unveränderter Zusammensetzung über. Dieses Wachs ist wenig löslich in siedendem Alkohol und in Aether, aber leicht löslich in rectificirtem Petroleum. Es wird beim Sieden mit Kalihydrat verseift, aber es bringt, gleichwie gewöhnliches Wachs, kein Glycerin hervor. Es besteht aus $C^{72}H^{144}O^{4}$. Beim Zusammenschmelzen mit Kali und Kalihydrat entwickelt es Wasserstoffgas und bringt eine mit dem Kali verbundene Säure hervor, welche aus $C^{27}H^{144}O^{7}$ zusammengesetzt gefunden wurde. Ihr Schmelzpunkt ist + 80°. Mit Salpetersäure gibt sie ähnliche Producte wie gewöhnliches Wachs, und unter den Destillationsproducten eine der Buttersäure ähnliche Säure.

Korkwachs. Doepping*) hat das Korkwachs, Chevreul's Cerin, untersucht. Man extrahirt fein gefeilten Kork mit starkem Alkohol oder Aether, durch deren Verdunstung das Wachs in schwach gelblichen, nadelförmigen Krystallen erhalten wird, die durch Umkrystallisirungen gereinigt werden. Die Krystalle erweichen in siedendem Wasser, backen zusammen und sinken zu Boden. In offener Luft erhitzt entzünden sie sich und brennen mit klarer Flamme und einem nicht unangenehmen Geruch. Von kaustischem Kali werden sie im Sieden nicht aufgelöst, aber braun gefärbt. Aus der Kalilösung schlagen sich, wenn man sie mit einer Säure sättigt, einige braune Flocken nieder. Schwefelsäure löst sie auf und schwärzt

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLV, 289.

sie, und Wasser schlägt daraus einen schwarzbraunen Körper nieder. Siedende Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken nicht darauf. Doepping hat zwei Analysen damit angestellt, von denen eine einen Rechnungsfehler enthält, wodurch sie einigermassen mit der anderen übereinstimmt. Umgerechnet nach C = 75,12 gaben sie

Kohlenstoff . .	76,725	74,965
Wasserstoff . .	10,910	10,497
Sauerstoff . .	12,365	14,598

Doepping fügt hinzu: Diese procentischen Werthe, ausgedrückt in Aequivalenten, entsprechen in ihrer einfachsten Form:

25C . 20H . 3O.

Ich bemerke, dass diese Art der Aufstellung eines aus den Analysen gezogenen Resultats für einen Verfasser bequem ist, wenn er dem Leser verbergen will, wie wenig es mit dem übereinstimmt, was der Versuch gegeben hat, weil er wohl voraussetzen kann, dass sich sehr wenig Leser die Mühe machen, das Lesen zu unterbrechen, um nach der Formel zu rechnen. Ich würde diese Bemerkung nicht gemacht haben, wenn nicht diese Redactionsmethode im hohen Grade verwerflich wäre, und es würde der Wissenschaft zum grossen Nachtheil gereichen, wenn Doeppings Beispiel befolgt werden würde. Durch eine Berechnung nach seiner Formel, welche

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	25	77,351
Wasserstoff	40	10,285
Sauerstoff	3	12,364

gibt, sieht jeder deutlich ein, dass die Aequivalenten-Berechnung unrichtig ist.

Cerinsäure. Wird das Korkwachs im Sieden mit Salpetersäure behandelt, so verwandelt es sich in eine eigenthümliche fette Säure, welche aber auf der Oberfläche schwimmt, und welche Doepping *Cerinsäure* nennt. Wird dabei die Salpetersäure zu concentrirt, so löst sie sich darin auf, aber Wasser schlägt sie daraus wieder nieder.

Dieselbe Säure wird in noch grösserer Menge erhalten, wenn man gefeilten Kork mit seiner 8 bis 9fachen Gewichtsmenge Salpetersäure von 1,3 bis 1,35 specif. Gewicht behandelt. Die Einwirkung ist im Anfange heftig, aber nachher muss sie durch Wärme unterstützt werden, bis der Kork in die unlösliche Cellulose, welche auf dem Boden bleibt, in Cerinsäure, welche oben auf der Flüssigkeit schwimmt, und in Korksäure verwandelt worden, welche in der Säure aufgelöst ist. Nach dem Erkalten nimmt man die erstarrte Cerinsäure ab, wäscht die Salpetersäure mit warmem Wasser davon ab, löst sie in Alkohol auf, filtrirt und verdunstet, worauf sie in Gestalt einer wachsartigen Masse zurückbleibt, welche in der Wärme erweicht und unter + 100° schmilzt. Sie kann entzündet werden und brennt mit Flamme, zersetzt sich bei der trocknen Destillation, so wie auch durch concentrirte Schwefelsäure, aber nicht durch Salpetersäure oder Salzsäure. Sie ist löslich in Alkalien und gibt mit Erden und Metalloxyden unlösliche Verbindungen. Er fand sie zusammengesetzt aus (C = 75,12):

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	64,49	64,166	42	64,661
Wasserstoff	8,88	8,848	68	8,696
Sauerstoff	26,63	26,986	13	26,643,

$= C^{42} H^{66} O^{12} + \dot{H}$.

Eine Auflösung der Cerinsäure in Alkohol fällt eine Lösung von Bleizucker. Das bei + 100° getrocknete Salz enthielt 19,21 Proc. Bleioxyd, und zeigte sich bei der Analyse der Formel $\dot{P}b + C^{14}H^{22}O^{4}$ ziemlich entsprechend zusammengesetzt. Wenn dagegen cerinsaures Ammoniak durch Bleizucker niedergeschlagen wurde, so wurde ein anderes Salz erhalten, welches 46,28 Proc. Bleioxyd enthielt und aus $\dot{P}b^{3} + C^{14}H^{22}O^{4}$ bestand. Wenn man dies mit der wasserhaltigen Säure vergleicht, so zeigt es sich, dass sie 3 Atome Säure auf 1 Atom Wasser enthält. Doepping zieht daraus den Schluss, dass das richtige Atomgewicht der Säure 3 Mal $C^{14}H^{22}O^{4} = C^{42}H^{66}O^{12}$ sein müsse und dass sie also eine dreibasische Säure sei, welche in dem basischem Salze 9 Atome von der Basis sättige. Dies ist ganz gemäss den Ansichten der Giessener Schule, nach deren man die Atomgewichte der Säuren multiplicirt und dadurch die mehrbasischen Säuren erhält.

Wachshältige Milch aus Ficus gallactofera.

Semmola*) hat den milchähnlichen Saft untersucht, welcher aus Einschnitten in Ficus gallactofera ausfliesst. Er ist weiss, schwerer als Wasser, riecht schwach gewürzhaft, schmeckt milchähnlich, aber hintennach schwach bitter oder scharf. Tropft man ihn in Wasser, so wird dieses dadurch milchig, während sich ein Coagulum bildet. In der Luft wird er allmälig weniger weiss und gerinnt allmälig. Beim Eintrocknen in dünner Schicht lässt er einen bräunlichen, durchscheinenden Ueberzug zurück. Er fand darin:

*) Opere minore di Giov. Semmola. Napoli 1841.

Wachs	16
Albumin	10
Gummi	5
Talkerdesalz . . .	8
Flüchtiges Oel . . .	1
Wasser	60

Die Talkerde war mit einer organischen Säure
nden, die er aber nicht untersuchte. Die
de machte den Hauptbestandtheil der Asche
eingetrockneten Milch aus, die weder
ch Kalk enthielt.

n*) hat ein Patent auf eine Methode
um Oele, Fette und Wachs zu blei-
ermischt sie in geschmolzenem Zu-
lver von Chamaeleon minerale (un-
saurem Kali) und fügt dann Schwe-
die mit so viel Wasser verdünnt
sie nicht auf das Oel wirkt. Ist
nicht erforderlich, so digerirt
'0° mit feingeriebenem Braun-
mrühren einige Stunden lang
nn es sich wieder geklärt
nch Braunstein und Schwe-
r gleichen Gewichtsmenge
n ist, und damit wird
s das Fett gebleicht ist.

ahresberichte, S. 405,
, dass Glycerin aus
und sich dadurch
Bleiessig nieder-

schlägt. Dies ist nachher durch Versuche von Döbereiner*) weiter erforscht worden. Die Oxydation des Glycerins wird nämlich, wie bereits S. 457 beim Mannazucker angeführt wurde, durch Vermischung mit schwarzem Platin und Einwirkung von Sauerstoffgas beschleunigt. Man vermischt 1 Theil so vollkommen wie möglich von Wasser befreites Glycerin mit 6 bis 8 Theilen schwarzem Platin, und bringt es dann über Quecksilber in Sauerstoffgas, wodurch sich im Anfange in Folge der Einwirkung auf das Gas Wärme entwickelt. In den ersten beiden Stunden wird das Gas rasch absorbirt, und nach 6 bis 8 Stunden ist, wenn das Sauerstoffgas hinreichte, das Glycerin in eine eigenthümliche Säure verwandelt, die durch Wasser aus dem Platin ausgezogen werden kann. Lässt man das Gemenge mehrere Tage in dem Sauerstoffgas, so geht die Oxydation auf die Weise fort, dass sich die Säure in Kohlensäure und in Wasser verwandelt. Von dieser Säure gibt Döbereiner an, dass sie nach der Verdunstung ihrer Lösung in Gestalt eines Syrups zurückbleibt, der sauer und scharf schmeckt, sich in Alkohol auflöst und, wenn man ihn mit den Salzen von Silber und Quecksilberoxydul vermischt, das Metall daraus beim Erwärmen reducirt. Döbereiner vergleicht das Verhalten des Glycerins mit dem der Alkoholarten: Gleichwie der Holzalkohol, wenn man ihn durch den Einfluss des Platins oxydirt, Ameisensäure gibt, und der Weinalkohol dadurch in Essigsäure verwandelt wird, so liefert auch das Glycerin unter demsel-

*) Journ. f. pract. Chem. XXVIII, 498 und XXIX, 451.

ben Einfluss seine eigenthümliche Säure, welche nach seiner Vermuthung dadurch entsteht, dass aus 1 Atom Glycerin $= C^6H^{14}O^5 + \dot{H}$, auf Kosten der Luft 3 Atome Wasser gebildet werden, worauf $C^6H^8O^5 + \dot{H}$ übrig bleibt. Dies ist aber die Zusammensetzung der Brenztraubensäure. Die aus Acrolein gebildete Säure dagegen ist $= C^6H^6O^3 + \dot{H}$.

Flüchtige Oele. Oel aus Tannenzweigen.

Bekanntlich verbreiten Tannenzweige, in einem Zimmer auf den Boden gestreut, einen eigenthümlichen, angenehmen Geruch, der auch im Frühjahr bemerkt wird, wenn man in einen Tannenwald eintritt. Derselbe ist gänzlich verschieden von dem Geruch des Terpenthinöls, welches durch Destillation des Harzes mit Wasser erhalten wird. Wöhler*) hat eine Quantität der äussersten Spitzen von frischen Tannenzweigen, die von den Nadeln befreit worden waren, mit Wasser destilliren lassen, und daraus ein farbloses Oel erhalten, welches den Geruch derselben besass und + 167° Siedepunkt hatte. In der Luft verwandelte es sich sehr rasch in einen klaren Harzfirniss. Nach einer Rectification mit einer mässig starken Kalilauge veränderte es sich nicht, aber wurde es über geschmolzenes, krystallisirtes Kalihydrat abdestillirt, welches daraus ein wenig Harz aufnahm, so bekam es ganz und gar den Geruch nach Terpenthinöl.

Eine Portion von diesem eigenthümlichen Oel wurde, nach der Destillation für sich, zusammengesetzt gefunden aus:

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLVII, 237.

Kohlenstoff . . . 87,40
Wasserstoff . . . 11,77
Sauerstoff . . . 0,83

Es ist offenbar ein Gemenge einer kleinen Quantität eines sauerstoffhaltigem mit einem sauerstofffreien Oel. Kalium entwickelte daraus einige Minuten lang Wasserstoffgas, und bildete eine hellbraune gelatinöse Masse durch welche das Oel braun wurde. Nach beendigter Einwirkung schwamm das Kalium auf dem Oel und behielt dann seinen Metallglanz. Das davon abgegossene Oel gab bei der Destillation für sich ein farbloses, dünnflüssiges, das Licht stark brechendes Oel, welches einen angenehmen Geruch besass, zwischen dem von Citronen und Apfelsinen. Sein specif. Gewicht war 0,856 bei + 20° und sein Siedepunkt + 167°, wie vorher. Es absorbirte Salzsäuregas, aber es gab damit keine feste Verbindung. Es war isomerisch mit Terpenthinöl oder mit Citronenöl.

Terpenthinölhydrat.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1842, S. 335, der Versuche von Wiggers, um aus Terpenthinöl mit Salpetersäure und Alkohol die krystallisirende Verbindung hervorzubringen, welche Terpenthinölhydrat genannt worden ist, und welche er aus $C^{10}H^{20}O^{2}$ zusammengesetzt fand.

Deville*) hat Wiggers Versuche wiederholt (Vergl. Jahresb. 1843, S. 293) sowohl mit Terpenthinöl als auch mit Citronenöl und Bergamottöl, und er hat aus allen denselben Körper erhalten. Die aus der Flüssigkeit erhaltenen Krystalle wurden aus $C^{20}H^{22}O^{3}$ zusammengesetzt ge-

*) L'Institut, Nr. 481, p. 89.

funden (Deville berechnet die Anzahl der Atome doppelt so gross). Aber als sie der trocknen Destillation unterworfen wurden, gaben sie bei einer gewissen Temperatur 1 Atom Wasser ab, und das, was sich dann sublimirte, hatte die von Wiggers gefundene Zusammensetzung = $C^{10}H^{20}O^{2}$, so dass die auf nassem Wege erhaltenen Krystalle mit allem Grund als $C^{10}H^{20}O^{2} + \dot{H}$ angesehen werden können, wodurch man auch nach dem Wassergehalt einen Begriff von dem Atomgewicht erhält.

Aus allen diesen krystallisirten Körpern, aus welchem Oel sie auch erhalten sein mögen, treibt Salzsäure Wasser aus, und vereinigt sich mit dem Rückstande zu einem festen, sogenannten künstli-chen Campher = $C^{10}H^{18}Cl$, der von allen identisc ist, und welcher, wenn man ihn mit Kalium be-handelt, von allen drei Oelen einerlei Oel gib von dem Deville Grund zu haben glaubt, da es Citronenöl sei. Man kann dabei fragen: w wohl das aus dem Hydrat des Terpenthinöls hervorgebrachte Oel etwas anderes, als das ob von Wöhler beschriebene, nach Citronen u Apfelsinen riechende Oel?

Cedernöl.

Walter*) hat seine Analysen des Oels der virginischen Ceder (Juniperus virginiana, J resber. 1839, S. 334 und 1843, S. 294) wi aufgenommen. Das krystallisirte Oel fand er ses Mal zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	81,9	32	81,3
Wasserstoff	11,8	56	11,8
Sauerstoff	7,2	2	6,9,

*) Ann. de Chem. et de Phys. VIII, 354.

d. h. er fand darin 4 Atome Wasserstoff mehr, als früher.

In dem über Kalium rectificirten flüssigen Oel fand er:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	87,99	32	88,08
Wasserstoff	11,95	52	11,92.

Es ist schwierig die Resultate der letzteren Analysen als richtiger, wie die der ersteren anzusehen. Die Ceder ist eine Species von Juniperus und es ist bekannt, dass das flüchtige Oel in dieser Pflanzengattung mit Terpenthinöl isomerisch ist, welches die Grundformel $C^5 H^8$ hat = 88,271 Kohlenstoff und 11,732 Wasserstoff, also sehr nahe dem hier gewonnenen Resultate.

Die Richtigkeit seiner Resultate hat er durch Bestimmung des specif. Gewichts dieser Oele in Gasform zu beweisen gesucht. Für das krystallinische fand er 8,27, nach der Rechnung = 8,4 und für das flüssige 7,64, nach der Rechnung = 7,9, also für beide eine zu grosse Abweichung, als dass daraus auf 1 Aequivalent Wasserstoff mehr oder weniger geschlossen werden könnte. Es nähert sich jedenfalls dem 1½fachen vom Terpenthinöl.

Oel aus Radix Galangae minoris.

Vogel d. J. *) hat die Zusammensetzung des flüchtigen Oels aus der Wurzel von Galanga minor untersucht, und dasselbe bei zwei Analysen zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff	74,923	74,881
Wasserstoff	11,557	11,548
Sauerstoff	13,520	13,571

Er glaubt daraus die Formel $C^{10} H^{18} O$ ablei-

*) Buchn. Rep. Z. R. XXXIII, 32.

ten zu können, welche auch dem Cajeputöl nach Blanchet's und Sell's Analyse angehört.

Bei der Destillation der Wurzel geht mit dem Wasser und dem Oel auch ein wenig kohlensaures Ammoniak über.

Thujaöl. Schweitzer*) hat das Oel aus Thuja occidentalis untersucht. Es ist farblos, hat den Geruch des Baums, schmeckt scharf und wird bald gelb an der Luft, schwimmt auf Wasser und löst sich leicht in Alkohol und in Aether. Es verändert sich nicht durch Destillation mit Phosphorsäure, aber durch Schwefelsäure wird es sogleich verharzt, so wie auch unter Entwickelung von Wasserstoff durch Kalium. Es besteht aus mehreren Oelen, die alle sauerstoffhaltig sind. Der grösste Theil davon destillirt zwischen + 190° und + 197° über. Zwei Analysen (deren Einzelheiten nicht angegeben sind) gaben:

Kohlenstoff	77,99	77,25
Wasserstoff	10,73	11,11
Sauerstoff	11,28	11,64

Das, was überging, nachdem der Siedepunkt auf + 206° gestiegen war, und welches in verschiedenen Abtheilungen aufgefangen wurde, wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	71,00	70,55	76,13
Wasserstoff	10,61	10,56	10,67
Sauerstoff	18,39	18,69	13,20.

Durch Kalihydrat wird ein Theil von diesem Oel geschwärzt und zerstört. Ein Oel, welches

*) Journ. f. pract. Chemie, XXX, 376.

5 Mal nach einander über neue Portionen Kalihydrat rectificirt worden war, wobei seine Quantität jedesmal abgenommen hatte, bestand aus

Kohlenstoff	78,87
Wasserstoff	10,98
Sauerstoff	10,15.

Das Kali vereinigt sich mit einem Harz, die Verbindung ist unlöslich in kalihaltigem Wasser. Sie ist rothbraun und in reinem Wasser auflöslich. Nach dem Ausfällen mit einer Säure ist das Harz rothbraun, und aus seiner Lösung in Alkohol wird ein Theil von dem Harze durch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen, und der andere Theil erst durch essigsaures Bleioxyd, welches mit Ammoniak vermischt worden ist.

Die alkalische Lauge, welche von der durch Destillation gebildeten Harzverbindung abgegossen worden ist, scheidet, wenn man sie mit einer Säure sättigt, eine kleine Quantität von einem flüchtigen Oel ab, welches Schweitzer für Carvacrol hält.

Das Thujaöl löst Jod in Menge auf und erhitzt sich damit, so dass die Masse leicht ins Sieden geräth, während ein Oel überdestillirt, ohne dass eine besondere Entwickelung von Jodwasserstoffsäure stattfindet. Nachdem dieses überzugehen beendigt hat, kommt in erhöhter Temperatur ein dickes, braunes. Zuletzt bleibt ein brauner, harzähnlicher Körper zurück, aus dem Alkohol wenig auflöst; aber Aether zieht daraus ein jodfreies Harz aus, und lässt einen schwarzen Körper ungelöst zurück.

Wird das zuerst übergegangene Oel mehrere Male über Jod destillirt, sodann über ungelösch-

ten Kalk und zuletzt über Kalium rectificirt, so erhält man ein sauerstofffreies Oel, welches er *Thujon* nennt. Es ist farblos, riecht wie Terpenthinöl, schwimmt auf Wasser und siedet zwischen + 165° und + 175°.

Das nachher übergehende, dicke braune Oel ist, nachdem man es über gebrannten Kalk rectificirt hat, gelb, dickflüssig, hat wenig Geruch und einen milden Geschmack.

Im Uebrigen gibt er an, dass das Product von der Behandlung des Thujaöls mit Jod das von Claus beschriebene Colophen zu sein scheine (Jahresb. 1844, S. 451).

Oel aus Canella alba.

Meier und v. Reiche*) haben unter Wöhler's Leitung das Oel aus der Rinde von Canella alba untersucht. 10 Pfund gaben 12 Drachmen Oel, von dem ein Theil in dem mit dem übergegangenen Wasser niedersinkt, von dem aber nur eine geringe Menge, und erst nachdem das überdestillirte Wasser mehrere Male cohobirt worden war, erhalten wurde. Es besass einen starken gewürzhaften Geruch. Diese Oele wurden, jedes für sich, mehrere Tage lang in Berührung mit einer starken Kalilauge gelassen, damit […]g lange Zeit umgeschüttelt, und dann davon […]llirt.

[…]schwerere Oel wurde durch Versuche, […]ch nicht für ganz untadelhaft gehalten […]mmengesetzt gefunden aus:

[…]lenstoff 73,7
[…]rstoff 10,7
[…]ff 15,6.

*) […] XLVII, 234.

Bei seiner Abdestillirung von der Kalilauge blieb ein kleiner Theil halb verharzt zurück, welches auf der Kalilauge schwamm. Die Kalilauge gab, wenn sie mit Schwefelsäure gesättigt und destillirt wurde, *Nelkensäure*, d. h. das saure Oel, welches aus Gewürznelken erhalten wird.

Das leichtere Oel, welches den grössten Theil betrug und wie Cajeputöl roch, wurde rectificirt. Das zuerst übergehende hatte + 180° Siedepunkt und bestand aus:

Kohlenstoff	75,25
Wasserstoff	11,28
Sauerstoff	13,46.

Ein anderer Theil, welcher langsam aus einem Oelbade von + 166° überdestillirt worden war, wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff	79,12	79,09
Wasserstoff	11,58	11,71
Sauerstoff	9,30	9,20

Der Theil von dem Oel, welches zuletzt überdestillirte, hatte nach denselben Geruch, 0,941 specif. Gewicht und + 245° Siedepunkt. Er bestand aus:

Kohlenstoff	80,56	80,52
Wasserstoff	10,66	10,88
Sauerstoff	8,78	8,60.

Wöhler schliesst daraus, dass das Oel der Canella alba ein Gemenge von Nelkensäure, Cajeputöl und zwei anderen sauerstoffhaltigen Oelen sei.

Bittermandelöl.

Laurent*) hat mit der grössten Kürze einige fortgesetzte Untersuchungen über das Bit-

*) Comptes Rend. le 17 Avril. 1843. p. 856.

termandelöl bekannt gemacht. Er hat den im Jahresb. 1843, S. 326, beschriebenen Körper, den $C^{14}H^{12}S^2$, welchen ich Schwefelpikramyl genannt habe, der trocknen Destillation unterworfen, und dadurch, ausser mehreren anderen Destillationsproducten, das Radical des Bittermandelöls, das Pikramyl, in isolirtem Zustande erhalten. Er hat es für das Radical sowohl im Bittermandelöl als auch in dem Schwefelpikramyl erkannt, aber er hat es, unbekannt mit den von mir aufgestellten Ideen und vorgeschlagenen Namen *Stilbén* genannt. Ich glaube Grund zu haben, den von mir vorgeschlagenen Namen beizubehalten, da man die Ableitung von *στιλβω*, ich glänze, für mehrere andere organische Producte angewandt hat.

Das Pikramyl $= C^{14}H^{12} = Pk$ krystallisirt in rhomboidalen Tafeln, welche dem Naphtalin höchst ähnlich sind.

Es vereinigt sich mit Chlor zu $Pk\,Cl$, welches krystallisirt. Durch Behandlung mit Kali entsteht daraus ein Körper von anderer Zusammensetzung $= C^{28}H^{22} + Cl$. Der Sauerstoff des Kali's nimmt 1 Aequivalent Wasserstoff und das Kalium 1 Aequivalent Chlor weg. Die Verbindung ist flüssig.

Die Neigung des Pikramyls in verschiedene iso-
…che Modificationen überzugehen, zeigte sich
…er. Die erstere Verbindung $Pk\,Cl$ kann in
… anderen Krystallform erhalten werden,
…ie zersetzt wird, so gibt sie ein kry-
…$C^{28}H^{22} + Cl$.

…ein paar neue Verbindungen des
…rstoff hervorgebracht und aus
…re. Ich hoffe darauf wie-
…enn er seine Versuche in

Zukunft ausführlicher mitgetheilt haben wird. Es ist klar, dass diese Untersuchung für die Wissenschaft von mehr als gewöhnlicher theoretischer Wichtigkeit werden kann.

Aqua Laurocerasi.

Buchner*) hat dargelegt, dass die Aqua Laurocerasi, welche aus Blättern der in wärmeren Klimaten gewachsenen Pflanze, oder aus in einem warmen Sommer in Deutschland gewachsenen Blättern bereitet worden ist, reicher an Bittermandelöl und ärmer an Cyanwasserstoffsäure ist, als wenn man es aus in nördlicheren Klimaten oder in kalten Sommern gewachsenen Blättern darstellt. Junge Blätter liefern mehr Blausäure als ältere, in dem Verhältniss wie 87 : 17. Bleiben die abgepflückten Blätter einige Zeit liegen, so verlieren sie sehr viel sowohl von ihrem Oelgehalt als auch Blausäure. Die Rinde von zwei bis dreijährigen Aesten gibt ebenfalls Oel und Blausäure, aber ¼ weniger als ein gleiches Gewicht Blätter. Je älter die Rinde wird, desto weniger gibt sie. In Bezug auf diese Beobachtungen macht er darauf aufmerksam, dass ein heroïsches Heilmittel, welches so verschieden ausfallen könne, müsse aufgegeben werden, indem man solche Formen davon hat, worin die Quantität der Bestandtheile immer gleich erhalten wird. Wenigstens muss es vor der Anwendung derselben Cyanprobe unterworfen werden, wie die Cyanwasserstoffsäure.

Meerrettigöl.

Hubatka**) hat unter Redtenbacher's Leitung das Meerrettigöl untersucht. Er hat gefunden, dass es nicht aus einem kupfernen Gefässe

*) Buchn. Rep. Z. R. XXXIII, 52.
**) Ann. d. Chem. u. Pharmac. XLVII, 153.

destillirt werden kann, indem von diesem Schwe-
fel weggenommen wird, er destillirte daher die
zerschnittene Meerrettigwurzel mit ⅔ von ihrem
Gewicht Wassers in einer grossen Glasretorte,
versehen mit einer tubulirten Vorlage, die durch
ein Rohr mit einer Reihe von stark abgekühl-
ten Woulfischen Flaschen in Verbindung gesetzt
war. Auf dem Boden unter dem überdestillir-
ten Wasser sammelte sich das gelbe Oel an,
welches dann mit seiner vierfachen Gewichts-
menge Wassers rectificirt wurde, worauf er es
über Chlorcalcium trocknete. 100 ℔ Meerrettig
geben 5 bis 7 Drachmen Oel. Das gereinigte
Oel ist farblos oder kaum sich ins Gelbe ziehend,
wird aber mit der Zeit gelb. Sein specif. Ge-
wicht = 1,01, die Temperatur ist nicht angege-
ben worden. Es verhält sich in allen seinen Ver-
hältnissen dem Senföl so vollkommen ähnlich,
dass es sich, da auch die Zusammensetzung
dieselbe ist, als ganz derselbe Körper ausweist.
Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	48,41	8	48,60
Wasserstoff	5,26	10	5,00
Stickstoff }	46,33	2	14,18
Schwefel }		2	32,22

$= C^8H^{10}N^2S^2$, welche auch die Formel für das
Senföl ist. Mit Ammoniak gab es dieselbe Ver-
bindung wie Senföl, welche der mehreren Sicher-
heit wegen analysirt wurde und aus $C^8H^{10}N^2S^2$
$+ NH^3$ zusammengesetzt gefunden wurde.

Laurent*) hat gefunden, dass Campher von

*) Journ. für pract. Ch. XXVIII, 333.

Brom aufgelöst wird, und dass aus der Lösung nach einigen Minuten eine granatrothe Verbindung in prismatischen Krystallen mit rectangulärer oder rhombischer Basis anschiesst. Es glückte nicht, diese Verbindung immer krystallisirt zu erhalten. Die Ursache des Nichterscheinens der Krystalle ist unbekannt, aber wahrscheinlich liegt sie in einem Wassergehalt des Broms, indem sie durch Wasser zersetzt werden, in der Luft zuerst zerfliessen und dann aufangen Brom zu entwickeln, mit Zurücklassung von Campher. Darauf gegossenes Wasser löst sie anfänglich mit rother Farbe auf, aber bald darauf fängt der Campher an, sich aus der Lösung abzuscheiden. Dasselbe geschieht mit Kalilauge, wodurch die Krystalle zuerst flüssig werden und dann beim Umrühren Campher abscheiden. Beim Erhitzen in einem Destillationsgefässe geht Brom daraus weg, während Campher zurückbleibt. Sie bestehen aus 1 Atom Campher und 2 Aequivalenten Brom $= C^{28}H^{32}O^{2} + 2Br$, oder aus 49,4 Campher und 50,6 Brom.

Oel aus Gaultheria procumbens.

Seit einigen Jahren hat man in dem Parfümerie-Handel ein flüchtiges Oel, welches einen angenehmen Geruch hat, nicht unähnlich dem von Spiräa Ulmaria, und welches von einem Strauch herstammt, nämlich von Gaultheria procumbens (Wintergrün, Palommier), der in die Familie der Ericineen gehört und in Amerika, vorzüglich im südlichen, wächst. Ein amerikanischer Chemiker Proctier*) hat über dieses Oel eine Menge sehr interessanter Versuche angestellt, wodurch er darin die Gegenwart von Spirylsäure

*) Journ. de Pharm. et de Ch. III, 275.

($C^{14}H^{10}O^5$) erkannt hat. Dieses Oel hat 1,
specif. Gewicht, + 211° Siedepunkt, löst sich
nicht in Wasser, ertheilt demselben aber Geruch
und Geschmack, und mischt sich mit Alkohol und
mit Aether nach allen Verhältnissen. Er hat das
Verhalten dieses Oels gegen Ammoniak untersucht,
mit dem es eine krystallisirende Verbindung bil-
det, die den Ammoniak-Verbindungen sehr nahe
verwandt ist, welche von verschiedenen Aether-
arten mit Salzbasen, mit Salzbildern und endlich
mit Salpetersäure hervorgebracht werden. Wie-
wohl seine Versuche sorgfältig ausgeführt worden
zu sein scheinen, und verschiedenes Merkwürdige
enthalten, so will ich hier doch keinen Auszug
daraus machen, da der Schlüssel zu den Räth-
seln, welche sie enthalten, gefunden ist, und wir
weiter unten eine völlige Aufklärung darüber zu
erwarten haben.

Cahours hat nämlich gefunden, dass die-
ses Oel spirylsaures Methyloxyd, also eine von
der Natur hervorgebrachte Holzätherart ist. Ca-
hours hat dasselbe nicht bloss analysirt und seine
Zusammensetzung, wenn C = 75,0, =

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	63,13	16	63,15
Wasserstoff	5,38	16	5,26
…uerstoff	31,49	6	31,56,

…$H^6O + C^{14}H^{10}O^5$ vollkommen damit
…nd gefunden, sondern er hat auch
…rch Destillation von Spirylsäure
… Schwefelsäure hervorgebracht.
…ückt, ihre Identität sowohl
…thetisch darzulegen. Das

Ganze dreht sich um das Studium der chemischen Charactere dieser Aetherart, mit deren genauerer Erforschung er beschäftigt ist.

Vorläufig hat er angegeben, dass sich diese Aetherart mit Alkalien und mit alkalischen Erden vereinigt und damit eigenthümliche Salze bildet, die auch Proctier zu studiren suchte, und dass sie daraus durch Säuren unverändert wieder abgeschieden wird. Wird sie aber mit einer concentrirten Kalilauge destillirt, so scheidet sich das Methyloxyd aus dem Salze ab, aber verwandelt in Holzalkohol, welcher mit dem Wasser übergeht, worauf sich in der gekochten Flüssigkeit spirylsaures Kali findet. Diese Säure wurde durch Salzsäure abgeschieden, studirt und analysirt, und in jeder Beziehung als wasserhaltige Spirylsäure $= C^{14}H^{10}O^{5} + \dot{H}$ erkannt.

Das Oel gibt mit Chlor, Brom und mit Cyan eigne Verbindungen, die auch Proctier hervorgebracht hat, und mit Salpetersäure veranlasst es, je nach der ungleichen Stärke der angewandten Säure, die Bildung von Indigsalpetersänre oder von Pikrinsalpetersäure.

In einem anderen Nachtrage *), der jedoch keine weitere Ausführung dieses Gegenstandes enthält, wird angeführt, dass das Oel aus der Gaultheria eine geringe Einmengung von einem pfefferartigen, sauerstofffreien Oel enthalte, welches die Zusammensetzung des Terpenthinöls und $+ 160^{0}$ Siedepunkt habe. Er bemerkt ausserdem, dass spirylsaures Methyloxyd isomerisch sei mit

*) Compt. Rend. le 26 Dec. 1843.

wasserfreier Anisinsäure (Jahresb. 1842, S. 349). Vielleicht kann ich im nächsten Jahresbericht ausführlicher darauf zurückkommen.

Entdeckung von Alkohol in flüchtigen Oelen.

Der im vorigen Jahresberichte, S. 406, angeführten Entdeckungsmethode der Gegenwart von Alkohol in flüchtigen Oelen kann noch folgende von Richter*) hinzugefügt werden: Man vermischt einige Tropfen von dem flüchtigen Oele, welches geprüft werden soll, mit einem klaren fetten Oel, und schüttelt sie. War das Oel rein, so entsteht ein klares Gemische, enthielt es Alkohol, so wird es trübe.

Harze.
Harz von Dammara australis.

R. D. Thomson**) hat ein Harz untersucht, welches von der in Neu-Seeland wachsenden Dammara australis herstammt. Es kommt in faustgrossen Stücken von bernsteingelber Farbe *vor*, und ist leicht und mit einem gewöhnlichen Harzgeruch schmelzbar. Es wurde zusamme*ngesetzt* gefunden aus (C = 75,0):

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	75,46	40	75,23
Wasserstoff	9,76	62	9,73
Sauerstoff	14,78	6	15,04.

Es besteht aus zwei Harzen, von denen das eine in kaltem Alkohol auflöslich ist, Lackmus röthet, sich mit Alkalien vereinigt, und von Ammoniak aufgelöst wird. Er nennt dasselbe *Dammarsäure*, welche aus $C^{40}H^{60}O^{7} + \dot{H}$ bestehen soll, und welche, wenn man ihre *Lösung in* Alkohol mit einer Lösung von Silberoxyd-Ammo-

*) Jahrb. f. pr. Pharm. VII, 90.
**) Ann. der Ch. und Pharm. XLVIII, 351.

niak vermischt, ein unlösliches Silbersalz gab, welches 14,6 bis 14,75 Proc. Silberoxyd enthielt, was er $= \dot{A}g + 2C^{40}H^{60}O^{7}$ betrachtet. Er analysirte es durch Verbrennung, aber die gefundenen Zahlen weichen gar zu sehr von der Formel ab.

Das andere Harz nennt er Dammaran. Es ist weiss, in wasserfreiem Alkohol und in Terpenthinöl auflöslich. Es wurde aber so zusammengesetzt gefunden, wie das damit gemengte Harz, nämlich $= C^{40}H^{62}O^{6}$.

Unterwirft man das gemengte Harz der trocknen Destillation in gelinder Hitze, so zersetzt es sich in 3 Atome Wasser und in $C^{40}H^{56}O^{5}$. Dies letztere ist ein bernsteingelbes Oel, *Dammarol.*

Destillirt man das Harz mit seiner 6fachen Gewichtsmenge gebrannten Kalks, so verwandelt es sich ebenfalls in ein bernsteingelbes Oel, welches aus $C^{38}H^{60}O$ besteht. Der Kalk nimmt 2 Atome Wasser daraus weg. Dieses Oel wird *Dammaron* genannt. Die Arbeit trägt nicht den Stempel von grosser Zuverlässigkeit.

Benzoë.

Kopp*) hat Untersuchungen über das Benzoëharz angestellt. Er hat es nach Unverdorben's Methode analysirt und durch 2 Analysen darin gefunden:

Benzoësäure . . .	14,0	14,5
Alphaharz . . .	52,0	48,0
Betaharz	25,0	28,0
Gammaharz . . .	3,0	3,5
Neues Harz . . .	0,8	0,5
Fremde Einmengung	5,2	5,5

*) L'Institut, No. 517, p. 400.

Das Harz, welches hier als neu angegeben wird, war nicht von Unverdorben beobachtet worden. Es setzt sich allmälig aus einer Lösung des Alphaharzes in Aether ab, und hat eine röthliche Farbe.

Die reine Benzoë gibt bei der trocknen Destillation ölbildendes Gas, CH, ein butterähnliches Destillationsproduct, und Kohle als Rückstand. Dieser butterartige Körper besteht aus Benzoësäure, Phenyloxyd (Jahresb. 1843, S. 513) und wenig Wasser. Kaltes Wasser zieht daraus das Phenyloxyd aus und lässt die Benzoësäure zurück. Kopp gibt an, dass das gemengte Benzoëharz als aus $C^{80}H^{88}O^{16}$ zusammengesetzt angenommen werden könne, und dass es durch Destillation verwandelt werde in:

3 Atome wasserhaltige Benzoësäure	$=42C+36H+12O$
1 Atom Phenyloxyd . . .	$=12C+12H+2O$
2 Atome Wasser	$=4H+2O$
18 Atome ölbildendes Gas .	$=18C+36H$
8 Atome Kohle	$=8C$
	$=80C+88H+16C.$

Diese Berechnung kann jedoch nicht richtig sein, indem sie voraussetzt, dass man beim Erhitzen des Benzoëharzes im Sublimations-Apparate mehr als die halbe Gewichtsmenge sublimirter Benzoësäure daraus erhalten würde. Ausserdem kann für die Zusammensetzung eines so gemengten Körpers keine Formel gegeben werden. Schrötter*) fand z. B. die Bestandtheile in dem Benzoëharze in dem Verhältnisse von $C^{76}H^{88}O^{16}$ mit

*) Poggend. Ann. LIX, 71.

einander verbunden, also 4 Atome Kohlenstoff weniger. Im Uebrigen sind Cabours Versuche über die Destillation der Benzoë (Jahresb. 1841, S. 539 zu vergleichen.

Durch Behandlung der Benzoë mit Salpetersäure in einem Destillationsgefässe geben Bittermandelöl, Cyanwasserstoffsäure und ein wenig Benzoësäure über, während in der Retorte ein Gemenge von Pikrinsalpetersäure und einer neuen Säure zurückbleibt, welche Kopp *Benzoëresinsäure* (Acide Benzoërésique) nennt. Man löst sie in kohlensaurem Kali auf, scheidet das pikrinsalpetersaure Kali aus der Lösung durch Krystallisation ab, und schlägt aus der Mutterlauge die Benzoëresinsäure durch Salzsäure nieder. Sie ist ein formloses, gelbweisses Pulver von stechendem, schwach saurem Geschmack, schmilzt bei + 120°, sublimirt darüber mit theilweiser Zersetzung, und gibt glänzende weisse Krystallblätter. Sie kann entzündet werden und brennt mit rusender, rother Flamme. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, und leichtlöslich in Alkohol und Aether. Sie löst sich unzersetzt in Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, aus denen sie dem grösseren Theil nach durch Wasser niedergeschlagen wird. Ihre Salze mit Alkalien sind gelb; das Kalisalz kann in Krystallschuppen erhalten werden, die übrigen Salze krystallisiren nicht. Das benzoëresinsaure Kali gibt Niederschläge mit den Salzen der eigentlichen Erden und Metalloxyde.

Guajacharz.

Jahn*) hat analytische Untersuchungen über das Guajacharz angestellt und hat darin gefunden:

---

*) Archiv d. Pharm. XXXIII, 269—277.

Eigenthümliches Balsamharz, löslich in Aether, aber nicht in Ammoniak	58,3
Eigenthümliches Balsamharz, löslich in Aether und in Ammoniak	18,7
Harz, löslich in Ammoniak, aber unlöslich in Aether	11,3
Fremde zufällige Einmengung	11,7
	100,0.

Man erkennt hier nicht die beiden Harze, woraus Unverdorben das Guajacharz bestehend fand. Jahn hat mit diesen Harzen eine Menge von Versuchen angestellt, in Betreff welcher ich auf die Abhandlung verweisen muss, indem sich daraus kein deutlicher Auszug machen lässt. Unverdorben zeigte, dass das Betaharz des Guajacs eine grosse Neigung besitzt, sich mit Leichtigkeit auf Kosten der Luft zu oxydiren, und andere blaue, grüne, violette und braune Harze hervorzubringen, welche er ebenfalls studirte, und beim Durchlesen von Jahn's Versuchen will es scheinen, als wären die von ihm erhaltenen und beschriebenen Harze Gemenge von Alphaharz und Betaharz mit diesen durch Einwirkung der Luft veränderten Harzarten. Es ist ausserdem sehr wahrscheinlich, dass das Guajacharz bei langer Aufbewahrung durch den Einfluss der Luft eine Einmengung von diesen Oxydationsproducten bekommt.

Schacht*) hat eine Menge von Versuchen über die Blaufärbung der Guajac-Tinctur angestellt, die sie durch Einwirkung von unorganischen und organischen Körpern erfährt. Sie bestätigen

*) Archiv der Pharmac. XXXV, 3.

im Ganzen, was wir schon früher darüber wussten. Er glaubt, dass seine Versuche darlegen, dass das, was in organischen Lösungen der Guajac-Tinctur eine blaue Farbe ertheile, Pflanzenleim sei; aber er hat gefunden, dass der Pflanzenleim, wenn man ihn mit Alkohol, Stärke oder mit Eiweiss kocht, die Eigenschaft verliert, die blaue Farbe hervorzubringen.

Es ist nicht leicht auszumitteln, was bei dieser Färbung durch den Einfluss von organischen Stoffen stattfindet. Aus dem Verhalten zu oxydirenden Körpern ist es bekannt, dass das Harz durch Aufnahme von einer Portion Sauerstoff blau wird, der durch einen reducirenden Einfluss eben so leicht wieder weggenommen wird. Man kann nicht einsehen, wie das Harz aus dem Pflanzenleim würde Sauerstoff wegnehmen können, indem dieser dadurch in einen anderen Körper verwandelt werden müsste. Es bleibt hier nur übrig auf eine katalytische Wirkung zu schliessen, welche den oxydirenden Einfluss der Luft beschleunigt, oder vielleicht gleichzeitig auf die Eigenschaft der Lösung gewisser organischer Körper in Wasser, dass sie in der absorbirten Luft mehr Sauerstoff enthält, welcher aber ohne den katalytischen Einfluss nicht hinreichend ist, das Phänomen hervorzubringen, weil sonst schon der grosse Luftgehalt des Alkohols hinreichen würde, dem Harze die blaue Farbe zu ertheilen.

Bei den Producten der trocknen Destillation werde ich die Versuche über die trockne Destillation des Guajacharzes so wie auch des Drachenbluts anführen.

Masopin, ein neues Harz.

Genth*) hat ein neues Harz untersucht und beschrieben. Er hat dasselbe *Masopin* genannt. Es soll von einem in Mexico allgemein wachsenden Baum herstammen, den die Einwohner Dschilte nennen; es soll daraus ausfliessen und von den mexicanischen Weibern als Kauharz gebraucht werden. Daher ist der Name hergeleitet worden von μασασϑαι, kauen, und ὀπος, Pflanzensaft. Das untersuchte Harz war in einen Cylinder von 9" Länge und 4" Dicke geformt, voller Risse und Blasen, erweichte zwischen den Fingern, wurde durch Reiben glänzend, hatte keinen Geschmack, und roch nach altem Käse.

Durch Kochen mit Wasser, welches eine gelbe Farbe annahm, verlor sich der Käsegeruch, und die ausgekochte Masse war weich und in Betreff der Elasticität dem Kautschuk ähnlich. Es war auch ein Gemenge von diesem mit Masopin, welches sich leicht daraus durch wasserfreien Alkohol ausziehen liess.

Aus der Alkohollösung konnte das Masopin in Gestalt eines weissen, leichten Pulvers niedergeschlagen werden, welches geruch- und geschmacklos war, zwischen den Fingern zusammenklebte, sich nicht in Wasser auflöste, aber von Aether und von Alkohol aufgelöst wurde.

Aus einer im Sieden gesättigten Lösung in Alkohol fällt es in krystallinischen Flocken nieder, und aus Aether schiesst es bei freiwilliger Verdunstung in seideglänzenden, büschelförmig zusammen gewachsenen Nadeln an. Die Krystalle schmelzen unter Entwickelung eines angenehmen

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLVI, S. 124.

Geruchs bei + 155°, das Flüssige erstarrt darauf zu einer weingelben, durchsichtigen Masse, schmelzbar zwischen + 69° und + 70°. Das Pulver ist weiss.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus C = 75,0.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	83,53	22	83,69
Wasserstoff	11,45	36	11,28
Sauerstoff	5,02	1	5,02.

Bei der trocknen Destillation gibt es ein braunes, dickflüssiges, saures Brandöl. Durch Kochen mit einem mit Ammoniak vermischten Wasser wurde eine Säure ausgezogen.

Beim Sättigen der Flüssigkeit mit Salzsäure setzte sich die Säure in perlmutterglänzenden Blättern, wie Borsäure, ab. Sie vereinigte sich mit Kalk, und aus der mit Salzsäure vermischten Lösung schoss die Säure in feinen, blendend weissen Nadeln an. Das Silbersalz dieser Säure, gefällt aus einer mit ein wenig Ammoniak versetzten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, war rein weiss, schwärzte sich nicht sehr rasch durch Licht, wurde aber beim Kochen sogleich schwarz. Es roch beim Verbrennen nach Zimmet und bestand aus 54,51 Proc. Säure und 45,49 Proc. Silberoxyd, wonach das Atomgewicht der Säure = 1743 sein würde. Zu einer Analyse war nicht genug davon vorhanden.

Das Oel wurde über Kalkhydrat rectificirt, wodurch es weingelb und dünnflüssig wurde und den Geruch nach Ingwer bekam. Es wurde aus 88,02 Kohlenstoff und 11,49 Wasserstoff zusammengesetzt gefunden. Verlust = 0,49.

Mit Salpetersäure bildet das Masopin eine eigenthümliche Säure, welche nach der Verdunstung der Salpetersäure zurückbleibt, wie geschmolzener Zucker, und sich leicht in Wasser auflöst. Sie bildet mit Alkalien lösliche Salze, die mit Metallsalzen flockige Niederschläge geben. Das Silbersalz enthielt 45,46 Proc. Silberoxyd, und in der Säure desselben wurden 30,35 Kohlenstoff und 3,37 Wasserstoff gefunden.

Ob sie Stickstoff enthält und wie viel davon, wurde aus Mangel an Material nicht bestimmt. Er gibt die Formel $C^{13}H^{16}N^{x}O^{x} + \dot{A}g$.

Sumbulbalsam. Reinsch*) hat aus der sogenannten Moschuswurzel, Radix Sumbul (Sumbulus, Sambola), welche von einer noch unbekannten Umbellifere herstammt, die wahrscheinlich in Persien und den daran grenzenden Ländern zu Hause ist, einen balsamartigen, flüssigen Körper ausgezogen.

Man erhält ihn durch Ausziehen der feingeraspelten Wurzel mit Aether und Abdestilliren desselben, wobei er in Gestalt eines hellgelben, weichen Körpers zurückbleibt, der, besonders wenn er mit Wasser durchfeuchtet ist, den mit Moschus fast vollständig übereinstimmenden Geruch der Wurzel hat. Durch Destillation mit Wasser gibt er eine geringe Quantität von einem flüchtigen Oel, welches mit dem Wasser übergeht, aber welches nicht die Ursache des Moschusgeruches zu sein scheint. Wird das Wasser dann abgegossen und die Destillation fortgesetzt, so geht ein gelbes Oel über, darauf kommt ein [illegible] und dann füllt sich die Retorte mit einem

*) [illegible] ract. Pharm. VI, 297. VII, 79.

blauen Gas, und der Balsam selbst wird blau. Dabei geht ein schönes blaues, flüchtiges Oel über, und, wenn dieses, überzugehen aufgehört hat, kommt ein dickflüssiges gelbbraunes.

Das grüne Oel hat einen angenehmen, eigenthümlichen Geruch und einen brennenden Geschmack, wie Cajeputöl. Das blaue Oel löst sich in Alkohol aber nicht in Wasser. Es geht nicht mit den Dämpfen von siedendem Wasser über; aber es wird durch das Kochen grün. Es löst sich mit blauer Farbe in Alkohol, und Schwefelsäure, die man hinzusetzt, färbt die Lösung braungrün, worauf Wasser das hellgrüne daraus nieder schlägt. Die Alkohollösung ertheilt Papier, auf welches sie getropft worden ist, nach einigen Tagen einen Moschusgeruch. Kalte Kalilauge färbt das Oel olivengrün, und siedende löst es auf.

Der Balsam ist in Alkohol auflöslich, und Schwefelsäure, die mit ein wenig Alkohol verdünnt worden ist, färbt die Lösung blau.

Das Verhalten zu concentrirter Kalilauge ist jedoch am merkwürdigsten. Kocht man ihn damit unter Zusatz von festem Hydrat, so löst er sich allmälig darin auf, während eine kleine Quantität von einem flüchtigen Oel überdestillirt. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser schlägt sich eine braune zähe Masse nieder, und man erhält eine ebenfalls braune Auflösung, die durch Uebersättigen mit Schwefelsäure ein braunes Oel abscheidet, welches den stechenden Geruch der Essigsäure hat und ausserdem etwas nach Kreosot riecht. Wird dieses Oel mit Wasser destillirt, so geht das Wasser milchig über und es sammeln sich dann Oeltropfen darauf an, die bald nachher

krystallisiren, sowohl an dem Glase als auch in der Flüssigkeit. Das Wasser fährt fort, Krystallnadeln abzusetzen, welche mehrere Linien lang werden können. Man muss das Wasser in dem Destillationsgefässe mehrere Male erneuern, ehe alles Oel übergegangen ist. Dieses krystallisirende Oel ist eine Säure, welche einen aromatischen Essigsäure-Geruch hat, besonders so lange sie feucht ist; trocken riecht sie schwach nach Essigsäure. Sie schmilzt beim Erhitzen und kann dann wie ein Oel überdestillirt werden, worauf sie bald wieder zu Krystallnadeln erstarrt. Sie kann entzündet werden und brennt dann mit leuchtender rusender Flamme. Auf der Zunge erregt sie ein brennendes Gefühl mit saurem Geschmack, etwas nach Bernsteinsäure. Sie ist schwer auflöslich in Wasser, welches dadurch angenehm ...ner wird. Von Alkohol und von Aether wird sehr leicht aufgelöst. Die Lösung in Alkohol durch Schwefelsäure schön blau. Mit Na...ht sie ein krystallinisches, zerfliessliches, Ammoniumoxyd ein in Nadeln krystalli...alz. Reinsch hat sie *Sumbulolsäure* Das Angeführte hat so viel Aehnlich...hner's Angelicasäure (Jahresb. 1844, ...ie Reactionen, welche deren Am...len Salzen von Blei, Silber und ..., damit so gänzlich übereinstim..., die Neigung der neuen Säure, ...temperatur zu krystallisiren, ...sweist. Die Reaction mit ...r Angelicasäure nicht ver...rsieht man, dass der

Sumbulbalsam eine vollständige Untersuchung verdient.

Gummiharze. Gummigutt.

Von Büchner*) ist das Gummigutt untersucht worden. Durch diese Arbeit hat die Wissenschaft nicht sehr gewonnen. Das Gummigutt ist vorher von Christison analysirt worden, der mehrere Sorten davon untersuchte, und das gelbe Harz darin ist von Johnston**) mit weit mehr zusammenhängenden, wenn auch nicht völlig befriedigenden Resultaten analysirt und studirt worden.

Johnston nannte das gelbe Harz *Gambolic Acid.* Büchner zählt es zu den fetten Säuren, weil seine Verbindung mit Alkali in einer Lösung von kaustischem oder kohlensaurem Alkali unauflöslich ist; aber dann sind venetianischer Terpenthin, Gummilack und sehr viele andere Harze auch fette Säuren.

Die Analyse des gelben in Aether löslichen Harzes, welches den reichlichsten Bestandtheil des Gummigutts ausmacht, ist von beiden einigermaassen gleich ausgefallen.

	Johnston.		Büchner.	
Kohlenstoff	72,763	71,703	72,27	71,87
Wasserstoff	7,363	7,031	7,41	7,06
Sauerstoff	19,874	21,266	20,37	21,07

Johnston berechnet aus seiner Analyse, besonders nach den Resinaten von Bleioxyd, Kupferoxyd und Silberoxyd die Formel $= C^{40}H^{46}O^{8}$ und Büchner $= C^{60}H^{70}O^{12}$.

Aber wenn man die Salze von derselben Basis,

---

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLV, 71.

**) Phil. Transact. R. S. Lond. 1839, P. II, 284.

e analysirten, vergleicht, so ist der Un-
o bedeutend, dass er sich nicht erklä-
Johnston fand in dem Silbersalze
5,88 Procent Silberoxyd, Büchner
73 Procent. Johnston brachte drei
ungleichem Sättigungsgrade hervor,
. 17,36 und 49,231 Proc. Bleioxyd
üchner stellte eins dar, welches
hielt, und zwischen den Salzen
Bleioxyd und Baryterde, welche
ersuchte, fand eine so geringe
 statt, dass er sie zu folgenden
n musste, worin $G = C^{60}H^{70}O^{12}$:
$2G$; $3\dot{B}a + 4G$.
reichungen zeigen, dass hier
stand verborgen liegt, dessen
on beiden glückte. Dies er-
Versuche mit der Indigsalpe-
erschiedene Basen eine ver-
pacität zu haben schien.
as gelbe Harz des Gummi-
here Untersuchungen er-

in dem Gummigatt ent-
nd es bei der Analyse
wie Stärke und Trau-
Schleimsäure mit Sal-
elsäure einen süssen
rung gesetzt werden

rün analysirt. Es
Salzsäure aufgelöst

und durch Wasser wieder daraus niedergeschlagen worden. Es wurde aus $C^{18}H^{18}N^{2}O^{8}$ zusammengesetzt gefunden und gehört also zu den stickstoffhaltigen Producten des Pflanzenreichs.

Das Wachs, womit dasselbe in den Blättern begleitet wird, wurde ebenfalls analysirt und aus $C^{15}H^{50}O$ zusammengesetzt gefunden.

Indigo. Sublimation desselben.

Th. Taylor*) hat folgende Methode beschrieben, um sublimirten Indig zu erhalten, welche sehr leicht ausführbar sein soll. Man vermischt fein geriebenen Indigo sehr genau mit seiner halben Gewichtsmenge Gyps und darauf mit so viel Wasser, dass daraus ein dünner Brei entsteht, den man auf einem dünnen Eisenblech 2 Zoll breit, $\frac{1}{8}$ Zoll hoch und in einer beliebigen Länge ausbreitet, und dann in der Luft trocken werden lässt. Sobald er trocken geworden ist, setzt man eine Spirituslampe unter das eine Ende und erhält sie darunter so lange, als man sich über der Masse ein rothes Gas bilden sieht, welches sich darauf zu Krystallen condensirt; dann geht man mit der Erhitzung ein Stück weiter und fährt so fort, bis alles erhitzt worden ist. Sollte die Masse durch zu starke Hitze einmal Feuer fangen, so lässt man einen Tropfen Wasser darauf fallen. Der Indigo sitzt dann auf der Oberfläche der Masse, eine sammetähnliche Bedeckung von platten Prismen oder Blättern bildend, die eine tief kupferrothe Farbe haben, und 15 bis 17 Procent von dem Gewicht des angewandten Indigo's betragen können. Das krystallisirte Sublimat kann

---

*) Chem. Gazette. 1843. Nr. 5. p. 115.

**) Buchn. Rep. Z. R. XXIX, 355.

leicht abgenommen werden, ohne dass etwas von dem unterliegenden Kuchen mitfolgt. Durch Behandlung mit Alkohol und mit Aether muss es dann von brenzlichen Producten befreit werden.

ırb- Buchner d. Ae.*) hat gefunden, dass die 'et Blätter und unreifen Fruchtschalen von Juglans regia einen sauren Körper enthalten, der in sei- ıer Auflösung Sauerstoff aus der Luft absorbirt, durch seine Eigenschaften der Säure verliert mit brauner Farbe niederfällt. Dieser braune er, dessen Bildung durch Gegenwart von Basen 'eunigt wird, kann durch Behandlung mit en Reductionsmitteln, welche zur Auflösung ro's angewandt werden, wieder in seinen Zustand zurückgeführt werden. Die- ıd verdient Aufmerksamkeit und eine e Untersuchung.

hat aus den Blumen von Linaria rhinum Linaria L.) einen *gelben* ogen, den er *Anthokirrin* nennt. verschrieben sein, anstatt *An*- reitet aus den Blumen unter e ein Alkoholextract, behan- nit kaltem Wasser, löst den verdunstet die Lösung darin ückbleibende mit Aether, ıflöst und beim Verdun- ırzenförmiger *Krystalli*- auch vor, das Alko- er aufzulösen, *Kalk*- dadurch ein rother n abscheidet, mit

Essigsäure vereinigt, eintrocknet, den Rückstand mit Alkohol auszieht und die Alkohollösung mit Bleizucker niederschlägt. Der Niederschlag wird in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung verdunstet und der Rückstand in siedendem Alkohol aufgelöst, woraus er sich in blassgelben, warzenähnlichen Krystallen absetzt.

Das Antirrhin ist gelb, geruch- und geschmacklos, schmilzt und lässt sich dem Ansehen nach unverändert sublimiren, löst sich wenig in Wasser, besser in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen, wenig in fetten Oelen. Die Lösungen sind blassgelb. Kaustisches Kali und Natron lösen es mit rother Farbe auf, und Säuren schlagen es daraus wieder gelb nieder. Kaustisches Ammoniak und kohlensaures Alkali lösen es mit dunkelgelber Farbe auf, und concentrirte Mineralsäuren mit rother Farbe, die allmälig in Gelb zurückkehrt. Seine concentrirte Lösung in Wasser schlägt Zinnchlorür mit pomeranzengelber, Bleizucker mit gelbrother und Kupfersalze mit grüngelber Farbe nieder. Die Lösung in Ammoniak gibt einen hellgelben Niederschlag mit Alaun. Darin gefärbtes Zeug wird hellgelb, aber in der Luft schmutzig gelb.

Gelber Farbstoff aus den Beeren von Rhamnus tinctoria.

Kane*) hat aus den Beeren von Rhamnus tinctoria (Persian berries) zwei gelbe Farbstoffe ausgezogen. Man erhält die Beeren im Handel von zweierlei Art: die eine, die beste, ist grösser, voller und von leichter grünlicher Olivenfarbe; die andere ist kleiner, runzlich und von dunkelbrauner Farbe. Kane hält die erstere für un-

*) Phil. Mag. XXIII, 3. Journ. f. pract. Chemie, XXIX, 481.

reife, vorsichtig getrocknete Beeren, und die letzteren für solche, welche länger an der Pflanze gesessen haben, und ohne Sorgfalt getrocknet worden sind. Der darin enthaltene Farbstoff ist auch verschieden. Den Farbstoff der grünen Beeren nennt er *Chrysorhamnin*, und den der braunen *Xanthorhamnin*. Wie sie in gereinigtem Zustande abgeschieden erhalten wurden, ist nicht angegeben worden.

Das Chrysorhamnin ist lebhaft goldgelb und wird in sternförmig zusammengewachsenen, kurzen, seideglänzenden Nadeln erhalten. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser und oxydirt sich beim Sieden mit Wasser in Berührung mit der Luft zu Xanthorhamnin. Es löst sich in Alkohol, aber es verändert sich auch in dieser Lösung einem grossen Theil nach auf ähnliche Weise. Von Aether wird es in grosser Menge aufgelöst, und schiesst aus dieser Lösung unverändert wieder an. Es besitzt keine saure Reaction, aber es löst sich in Alkali, jedoch mit bedeutender Veränderung in der Zusammensetzung.

Getrocknet bei + 100° wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	58,23	28	58,23
Wasserstoff	4,77	22	4,64
Sauerstoff	37,00	11	37,13.

Vermischt man eine Lösung von Chrysorhamnin in Alkohol mit einer Lösung von Bleizucker, so schlägt sich eine reich gelbe Verbindung nieder, die nach dem Trocknen bei + 100° zusammengesetzt gefunden wurde aus:



	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	29,62	23	29,98
Wasserstoff	2,19	22	2,39
Sauerstoff	19,59	11	19,11
Bleioxyd	48,60	2	28,52.

Durch Bleiessig erhält man eine Verbindung, die aus $3\dot{P}b + C^{25}H^{22}O^{11}$ besteht.

Der Farbstoff bekleidet die Innenseite der Zellen in der Beerenkapsel als eine glänzende, harzähnliche, blassgelbe, halbdurchsichtige Haut.

Das Xanthorhamnin wird leichter aus dem vorhergehenden Farbstoff rein bereitet, als aus der runzlichen Sorte der Beeren, weil diese ein Gummi enthalten, welches sich damit mengt.

Man kocht in einem flachen Gefässe Chrysorhamnin mit Wasser beim völligen Zutritt der Luft, wodurch es sich mit olivengelber Farbe auflöst und das Xanthorhamnin beim Eintrocknen zurücklässt, in Gestalt eines braunen Extracts, welches sich leicht in Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether auflöst.

Im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	34,74	23	34,78
Wasserstoff	6,93	54	6,80
Sauerstoff	58,33	29	58,42.

Nach dem Trocknen bei $+ 100^0$ wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	49,97	23	50,92
Wasserstoff	5,18	26	4,80
Sauerstoff	44,85	15	44,28.

Nach dem Trocknen bei $+ 160^0$, worüber hinaus

es nicht ohne Zersetzung erhitzt werden kann, wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	52,55	23	52,67
Wasserstoff	5,15	24	4,58
Sauerstoff	42,30	14	42,75.

Hier weicht jedoch der gefundene Wasserstoffgehalt gar zu sehr von dem berechneten ab, um dem letzteren Zuverlässigkeit einzuräumen. Aber wenn wir nun annehmen, dass dieses wasserfreies Xanthorhamnin sei, so zeigt es sich, dass das im luftleeren Raume getrocknete $= C^{23}H^{24}O^{14} + 15\dot{\bar{H}}$ ist, und dass es beim Trocknen in einer Temperatur von + 100° 14 Atome Wasser verliert, um $C^{23}H^{24}O^{14} + \dot{\bar{H}}$ zu werden.

Es kann also aus dem Chrysorhamnin durch Hinzufügung von 1 Atom Wasser und 2 Atomen Sauerstoff entstehen, denn $C^{23}H^{22}O^{11} + 2H + 3O = C^{23}H^{24}O^{14}$.

Eine Lösung von Xanthorhamnin schlägt eine Lösung von Bleizucker nieder und gibt eine Verbindung, welche aus $2\dot{Pb} + C^{23}H^{24}O^{14} + 3\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt gefunden wurde. Durch Fällung mit basischem essigsaurem Bleioxyd wurde eine Verbindung von $3\dot{Pb} + C^{23}H^{24}O^{14} + 6\dot{\bar{H}}$ erhalten.

Es verdient das Chrysorhamnin eine Vergleichung mit dem von Fleury entdeckten gelben, krystallisirenden Farbstoff aus den Beeren von Rhamnus cathartica (Jahresb. 1843, S. 462).

Versuche über Pflanzenfarben von Preisser.

Preisser*) hat verschiedene Pflanzenfarben

*) Dissertation sur l'origine et la nature des matières colorantes organiques etc. par J. Preisser. Rouen, A. Péron. 1843.



abgehandelt, wobei er von der Idee ausgegangen ist, dass die eigentlichen Pflanzenfarben Oxydationsproducte von irgend einem in diesen Pflanzen befindlichen ungefärbten organischen Körper seien, und er sucht zu beweisen, dass das Färbende nur ein höherer Oxydationsgrad sei, ohne Veränderung in dem Gehalte von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Er geht von dem Indigo aus, der in den Pflanzen ungefärbt vorkommt, und welcher sich durch den Einfluss der Luft färbt. Dem entgegen, was Versuche ausweisen, dass nämlich die Veränderung in einem Austritt von Wasserstoff besteht, nimmt er an, dass der sogenannte reducirte Indigo, das Isoténoxydul, das Hydrat vom Indigblau sei.

Da aber sichtbare Farben in den Blumen vorkommen, so nimmt er an, dass der Oxydationsprocess in den Blumenkronen vor sich gehe, aber nicht in anderen Theilen der Pflanze stattfinde, und dass in umgekehrter Ordnung die Wurzel ein reducirendes Vermögen besitze, was er dadurch beweist, dass ein Stamm von einer Balsamine (Impatiens parviflora), wenn man ihn abschneidet und in eine blaue Lösung von Indigschwefelsäure stellt, durch die aufgesogene blaue Flüssigkeit blau wird, und nach einigen Tagen abstirbt, dass aber die Pflanze, wenn man sie mit den Wurzeln in die blaue Lösung stellt, zu leben fortfährt, aber nicht blau wird, während sich dagegen die Blumen blau färben.

Er hat eine gemeinschaftliche Bereitungsmethode für die Farbstoffe in reinem Zustande. Er zieht sie aus der Pflanze mit reinem oder mit

alkalischem Wasser, Alkohol oder Aether, und digerirt diese Lösung mit was er Bleioxydhydrat nennt, was aber das basische salpetersaure Bleioxyd ist, welches durch Fällen des salpetersauren Bleioxyds mit Ammoniak im Ueberschuss erhalten wird, und welches $= 2\dot{P}b^6\overset{.....}{N} + 3\dot{H}$ ist. Dadurch vereinigt sich der Farbstoff mit dem Bleioxyd, von dem er durch Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden wird, worauf man seine Lösung verdunstet und krystallisirt. Man findet nicht angegeben, ob er dabei Salpetersäure, Pflanzensäuren, Gerbstoffe, oder andere Pflanzenkörper erhalten hat, die auf diese Weise ebenfalls aus der Lösung von Pflanzenstoffen niedergeschlagen werden. Nach eignen Versuchen hat er folgende Farbstoffe beschrieben:

1. *Solche, die roth werden.*

Brasilin. *Brasilin*, aus dem Holz von Caesalpinia Sapan oder dem gewöhnlichen Brasilienholz, bereitet mit Alkohol oder Aether nach der angegebenen Methode, schiesst in kleinen, farblosen, rectangulären Prismen an, welche anfangs süsslich und hintennach etwas bitter schmecken. Es löst sich in Wasser und erhält sich darin in der Kälte ziemlich lange Zeit ungefärbt, aber in der Wärme röthet sich die Lösung. Es löst sich auch in Alkohol und in Aether. Lässt man die Krystalle in der Luft feucht werden, so färben sie sich dunkelpurpurroth, wenn sie mit Ammoniakdämpfen in Berührung kommen. Ebenso röthet es sich auch in einer alkalischen Auflösung und durch Kalkwasser, und wird daraus durch Säuren roth niedergeschlagen. Salzsäure beschleunigt ebenfalls das Rothwerden. Dasselbe geschieht auch durch

verdünnte Salpetersäure. Starke Chromsäure zersetzt es mit Gasentwickelung und Bildung von Ameisensäure, und nach einigen Stunden entsteht ein dunkler, carmoisinrother Niederschlag aus verändertem Brasilin und Chromoxyd.

Kocht man eine Auflösung von Brasilin in Wasser, so dass sie sich röthet, so erhält sie eine schön carmoisinrothe Farbe, und gibt dann beim Verdunsten eine Menge feiner, seideglänzender Krystalle von lebhaft und schön rother Farbe, und dies ist nun der eigentliche Farbstoff, den er *Brasilein* nennt.

Das mit Bleioxyd verbundene Brasilin wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,12):

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	65,498	18	66,298
Wasserstoff	4,324	14	4,283
Sauerstoff	30,178	6	29,419.

Atomgewicht = 2039,52. Die Analyse entspricht ziemlich unvollkommen der Formel $C^{18} H^{14} O^{6}$. In der Bleioxyd-Verbindung wurden 25,156 Proc. Bleioxyd gefunden; nach der Formel $\dot{P}b + 2C^{18}H^{14}O^{6}$ würde sie 25,472 enthalten. Preisser hat im Uebrigen seine Resultate so aufgestellt, dass es unmöglich ist, ohne besondere Rechnung zu erfahren, ob sie mit seinen Formeln übereinstimmen.

Das Brasilein wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	63,324	18	63,200
Wasserstoff	3,967	14	4,083
Sauerstoff	32,709	7	32,717.

Atomgewicht = 2139,52. In dem Bleioxydsalze wurden 39,407 Proc. Bleioxyd gefunden; nach $\dot{P}b$

+ $C^{18} H^{14} O^7$ enthält es 39,439 Proc. Das Brasilein ist also ein höherer Oxydationsgrad vom Brasilin. Es enthält 2 Atome Kohlenstoff weniger als das Hämatein, Jahresb. 1844, S. 485.

Carthamin. Die schöne rothe, aber leicht vergängliche Farbe des Saflors gab ihm auf ähnliche Weise ihren ungefärbten Oxydationsgrad zu erkennen. Der Saflor wurde auf die gewöhnliche Weise durch Auslaugen von dem im Wasser löslichen gelben Farbstoffe befreit, dann mit Wasser übergossen und sehr wenig kohlensaures Natron hinzugesetzt, welches das Carthamin auflöst, worauf dieses daraus durch die vorhin angeführte Bleioxyd-Verbindung niedergeschlagen und daraus wieder durch Schwefelwasserstoff abgeschieden wurde. Man erhält eine gelbe Auflösung, welche bei der freiwilligen Verdunstung farblose, prismatische Krystallnadeln absetzt, welche reines Carthamin sind. Es besitzt einen schwach bitteren Geschmack und ist etwas löslich in Alkohol.

In der Luft nimmt es allmälig einen schwachen Stich ins Gelbe an. Es löst sich unverändert in kalter Schwefelsäure, die sich dadurch in der Wärme schwärzt. Salpetersäure und Salzsäure färbt es nicht, aber sie lösen dasselbe in gelinder Wärme auf. In feuchtem Sauerstoffgas über Quecksilber wird es im Verlauf von einigen Tagen nur gelblich; kommt aber ein wenig Alkali hinzu, so färbt es sich sogleich gelb und bald nachher rosenroth. Dieser Zustand ist es, in welchem es aus der Lösung in Alkali durch Säuren niedergeschlagen wird, besonders durch Citronensäure, mit der schönen rothen Farbe. Preisser nennt es nun *Carthamein*. Kommt

ausser dem Alkali kein Sauerstoff hinzu, so färbt es sich nicht. Durch den Einfluss von Ammoniak bekommt es schwieriger die Farbe.

Die Lösung des Carthamins schlägt Bleizucker weiss nieder, aber der Niederschlag wird in der Luft zuerst gelb und nachher rosenroth.

Das Carthamin wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	76,391	26	76,132
Wasserstoff	4,296	18	4,378
Sauerstoff	19,313	5	19,490.

Atomgewicht = 2565,44. Die Krystalle desselben enthalten 2 Atome Wasser, die in der Wärme daraus entfernt werden können, und welche nach Versuchen 8,29 und nach der Rechnung 8,061 Proc. betragen = $C^{26}H^{18}O^{5} + 2\dot{H}$.

Das Carthamein wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	70,782	26	70,626
Wasserstoff	4,045	18	4,062
Sauerstoff	25,173	7	25,312.

Atomgewicht = 2765,44 = $C^{26}H^{18}O^{7}$.

Das von der Sonne und von der Luft ausgebleichte und gelb gewordene Carthamein wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	69,150	24	69,603
Wasserstoff	3,613	14	3,373
Sauerstoff	27,237	7	27,024.

Hieraus folgt also, dass das Carthamin, wenn es in Berührung mit Alkali von der Luft getroffen wird, sich mit 2 Atomen Sauerstoff vereinigt

und dadurch roth wird, aber dass es, wenn es von der Luft und vom Sonnenlicht getroffen wird, noch 6 Atome Sauerstoff aufnimmt und 2 Atome Kohlensäure und 2 Atome Wasser abgibt. Inzwischen stimmt das Resultat der Analyse viel besser mit der Formel $C^{24}H^{16}O^{7}$. Die Eigenschaften dieses so veränderten Körpers wurden nicht untersucht.

Diese Uebereinstimmungen zwischen Analysen und Formeln sind schön. Die Idee, dass ein ungefärbtes Brasilin und Carthamin durch Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff die rothe Farbe gibt, ist einfach und erregt so zu sagen den Wunsch, dass sie richtig sei, in welchem Falle sie wohl auch allgemein bei ähnlichen Verhältnissen stattfinden dürfte. Aber vergleicht man diese Resultate mit den von Erdmann angestellten Versuchen über das Hämatoxylin und Hämatein (Jahresb. 1844, S. 479), und findet hier, dass der Uebergang darin besteht, dass wasserhaltiges ungefärbtes Hämatoxylin $= 2C^{20}H^{16}O^{7} + \dot{H}$ in rothes Hämatein übergegangen ist und dabei $2C^{20}H^{14}O^{7} + \dot{H}$ gegeben hat, d. h. dass das ungefärbte $= C^{20}H^{16}O^{7}$ und das gefärbte $= C^{20}H^{14}O^{7}$ ist, welches also nicht den aufgenommenen Sauerstoff behalten hat, sondern anstatt dessen 1 Aequivalent Wasserstoff abgegeben hat, so zeigt sich einiger Grund zu Unsicherheit in Preisser's Resultaten, die noch dadurch vergrössert wird, dass er niemals mehr als einen analytischen Versuch anführt, aber von Mittelzahlen redet, und dass er bei der Analyse des Brasilins das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75,9 bei der des Brasileins



= 76,5 und bei der des Carthamins = 75,0 berechnet, ohne weiter ein Wort darüber anzuführen. Ich habe hier sowohl das Resultat der Analyse als auch das der Rechnung auf 75,12 reducirt.

Santalin.

Ueber den Farbstoff in dem Sandelholze enthält Preisser's Arbeit folgenden Beitrag zu dem, was wir darüber schon wussten. Das Santalin wird aus dem geraspelten Holze mit Aether ausgezogen, die Lösung bis auf einem geringeren Theil abdestillirt, den man mit dem Bleioxyd-Praeparat und (vermuthlich) Wasser behandelt, wodurch eine rothe Bleioxyd-Verbindung erhalten wird, die man in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Man erhält eine wenig sich ins Gelbe ziehende Lösung, welche beim Verdunsten im luftleeren Raume das Santalin in Gestalt von einem weissen krystallinischen Pulver absetzt, welches sich auch in Alkohol und in Aether auflöst.

Es absorbirt leicht Sauerstoff aus der Luft und wird roth, was beim Kochen mit Wasser rascher geschieht. Bei Gegenwart von Alkali, selbst Ammoniak wird es augenblicklich dunkelroth. Verdünnte Säuren lösen es auch auf und färben es roth. Ist die Lösung des Santalins gekocht worden, so schlägt sich daraus beim Erkalten ein rothes Pulver nieder, welches sich unter einem Mikroscope als aus lebhaft rothen Nadeln bestehend darstellt, und welches er *Santalein* nennt.

Barwood oder Camwood.

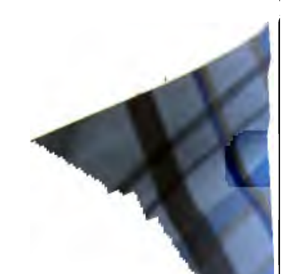
Derselbe Farbstoff soll nach Preisser's und Girardin's gemeinschaftlich angestellten Versuchen aus dem Holz von Baphia nitida, Afzelius, erhalten werden, welches in England als Farbstoff angewandt wird, unter dem Namen Barwood oder

Camwood, und welches 23 Proc. Santalin enthält, während das Sandelholz nicht mehr als 16¾ Proc. davon enthält.

Coccusroth. Bei dem färbenden rothen Stoff in Coccus Cacti hat Preisser ganz ähnliche Verhältnisse gefunden. Man zieht daraus das Fett mit Aether aus, macht von dem, was der Aether ungelöst gelassen hat, eine Abkochung, und behandelt diese mit dem Bleioxyd-Praeparat, auf welches sich der Farbstoff niederschlägt, so dass die Lösung farblos wird und sich das Oxyd violett färbt. Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Wasser und nachheriges Erhitzen bekommt man eine gelbliche Lösung, die beim Erkalten kleine, blassgelbe Nadeln absetzt, die durch *Waschen mit Wasser* farblos erhalten werden. Sie besitzen einen ekelhaften Geschmack, lösen sich *in Wasser* und in Alkohol, aber wenig in Aether. Die Lösung röthet sich in der Luft, besonders an den Rändern, und färbt sich gelbroth. Durch Kochen färbt sie sich noch stärker und setzt schöne rothe, sich ins Violette ziehende Flocken ab. Vermischt man die Lösung mit Chromsäure, so schlagen sich sogleich rothe Flocken daraus nieder, *aus denen* Kali den Farbstoff auszieht und Chromoxyd zurücklässt. Säuren beschleunigen das *Rothwerden*. Mit Bleizucker gibt ihre Lösung in Wasser einen weissen Niederschlag, der in der Luft *dunkel* veilchenblau wird.

2. *Gelbe Farbstoffe.*

Der gelbe Farbstoff im Saflor. Der in Wasser lösliche gelbe Farbstoff des Saflors wird nicht durch Oxydation roth, und er ist also von anderer Art wie das Carthamin. Aether zieht ihn aus dem Wasserextract aus und



setzt ihn beim Verdunsten in Gestalt eines gelben, wenig krystallinischen Pulvers ab.

Quercitrin.

Das Quercitrin wurde nach folgender Methode bereitet: Die Abkochung der Rinde von Quercus tinctoria wurde so genau wie möglich von Gerbsäure durch Leim befreit und nach dem Filtriren mit kleinen Quantitäten von dem Bleioxydpräparat nach einander vermischt, so lange sich dieses noch schmutzig braun färbte. Darauf wurde die rein gelbe Flüssigkeit filtrirt und mit mehr von dem Bleioxydpräparat vermischt, welches dadurch nun eine schöne gelbe Farbe bekam, indem es den Farbstoff aus der Flüssigkeit aufnahm, worauf es in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die dabei erhaltene Lösung war farblos und gab beim Verdunsten im luftleeren Raume weisse Krystallnadeln von reinem Quercitrin. Es schmeckt zuerst süsslich und hintennach bitter, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung wird in der Luft allmälig gelb und setzt weissgelbe Flocken ab, welche krystallinisch aussehen; die concentrirte Lösung wird zuletzt tief gelb. Die farblose Lösung wird durch Bleizucker weiss niedergeschlagen und die Farbe erhält sich beim Trocknen im luftleeren Raume, aber in der Luft wird sie gelb. Das Quercitrin wird durch Alkali und alkalische Erden gelbbraun. Es löst sich in verdünnten Säuren mit gelber Farbe.

Kocht man eine Lösung von Quercitrin in einem flachen und offenen Gefässe, so trübt sie sich und setzt eine Menge feiner gelber Krystallnadeln ab, welche der eigentliche Farbstoff, das *Quer-*

*citrein**) sind. Es vereinigt sich mit Bleioxyd zu einem schönen gelben Lack.

Das farblose krystallisirte Quercitrin wurde in Verbindung mit Bleioxyd analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	59,867	32	60,231
Wasserstoff	4,648	30	4,690
Sauerstoff	35,485	14	35,079.

Die Bleiverbindung enthielt 14,784 Proc. Bleioxyd, und angenommen, dass sie $= \dot{P}b + 2C^{32}H^{30}O^{14}$ ist, so müsste sie 14,872 Proc. enthalten.

Der gelbe Farbstoff, auf ähnliche Weise analysirt, gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	53,783	32	54,745
Wasserstoff	4,350	30	4,263
Sauerstoff	41,867	18	40,992

Die Bleiverbindung enthielt 23,94 Proc. Bleioxyd; ist sie $= \dot{P}b + C^{32}H^{30}O^{18}$, so würde sie 24,103 Proc. enthalten. In der letzteren Analyse ist jedoch 1 Proc. Kohlenstoff zu wenig erhalten

---

*) Ich bemerke, dass die in dieser Abhandlung gebrauchte Benennungsweise umgekehrt angewandt werden muss, so dass der Name, welcher allen diesen in der Luft gefärbten Körpern gegeben worden ist, auf die noch ungefärbten übertragen werden muss, wodurch die früher bekannt gewesenen gefärbten Körper den Namen behalten, welchen sie ursprünglich bekommen haben. Hier zeigt sich am besten, dass sich die angewandte Benennung weniger eignet. Quercitrin kommt von Quercus und Citrus. Quercitrin bedeutet also eine gelbe Farbe von einer Eichen-Species. Quercitrein kann dagegen sehr wohl den Körper bedeuten, aus dem das Quercitrin entsteht.

worden. Der gelbe Farbstoff enthält also auf dieselbe Quantität von Kohlenstoff und Wasserstoff 4 Atome Sauerstoff mehr als der vorhergehende.

Luteolin.

In Betreff des Luteolins gibt er an, dass das Decoct von Wau, nachdem es von Gerbstoff befreit und warm mit ein wenig Bichromat von Kali oder Chromsäure vermischt worden ist, beim Erkalten goldgelbe Blätter absetzt, welche er nicht ganz gut gewählt *Luteolein* nennt. Das Luteolin dagegen soll farblos sein und nach derselben Art, wie das Quercitrin aus dem Bleiniederschlage, in weissen Schuppen erhalten werden, welche süsslich und hintennach bitter schmecken, sich in Wasser, Alkohol und in Aether auflösen und durch Sublimation gelb werden. Er wäre also eine Andeutung zu einem ähnlichen Verhalten, wie bei dem vorhergehenden.

Morin.

Nach ganz derselben Operationsmethode, wie mit der Quercitronrinde, bekam er aus Morus tinctoria das Morin fast farblos. Dasselbe war schon früher von Chevreul entdeckt worden, aber dessen Bereitungsmethode war nicht so bestimmt. Es krystallisirt in glänzenden, etwas gelblichen Krystallen, welche rasch Sauerstoff aufnehmen und gelb werden. Ebenso nimmt auch die Lösung davon beim Kochen Sauerstoff auf und setzt das gelbe Morin ab, welches Preisser *Morein* nennt, in blättrigen, goldgelben Krystallen. Noch rascher geschieht dies, wenn man Kalibichromat oder Chromsäure hinzusetzt; aber dann enthalten die abgesetzten Krystalle Chromoxyd. Das Morein schiesst in goldgelben Schuppen an, die sublimirt werden können. Das Morein absorbirt noch mehr

Sauerstoff und wird dadurch rothbraun, und in diesem Zustande ist es in den äusseren Theilen des Holzes enthalten.

Bixin. Er extrahirte das innere schön Brandgelbe von Orlean (Roucou) mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron, wodurch eine rothbraune Lösung erhalten wurde. Durch Behandlung mit dem Bleioxyd-Präparate wurde die Farbe daraus niedergeschlagen. Beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff in Wasser wurde eine Lösung erhalten, welche rasch verdunstet weisse oder gelbliche Krystallnadeln absetzte, die bitter und widrig schmeckten, und welche er *Bixin* nennt (von Bixa, dem Namen der Pflanze). Das Bixin kann sublimirt werden, wird ziemlich schwer auf Kosten der Luft gelb, löst sich in Wasser, aber noch mehr in Alkohol und in Aether. Durch Chromsäure wird es orangegelb und gibt dann eben so gefärbte Krystalle. Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe auf, bildet aber damit kein Blau, so wie mit Orlean. Der rothe Farbstoff, welchen Chevreul in dem Orlean gefunden hat, und welcher durch Schwefelsäure blau wird, bildet sich aus dem Bixin durch den gleichzeitigen Einfluss von Ammoniak und Sauerstoff der Luft. Er nennt ihn *Bixein*. Man erhält es nicht krystallisirt, sondern nur in Gestalt eines tief rothbraunen Pulvers, welches sich mit Alkalien und mit anderen Basen vereinigt.

Fustin. Aus dem Decoct des Perückenbaums, Rhus cotinus, wurde, nachdem es durch Leim von Gerbstoff befreit, filtrirt und eingetrocknet worden war, mit Aether der gelbe Farbstoff ausgezogen, der Aether nach einem Zusatz von Wasser wieder ab-

destillirt, der Farbstoff mit hinzugesetztem Bleioxyd-Präparat vereinigt, und die Verbindung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wodurch sie eine farblose Flüssigkeit gab, aus welcher beim Verdunsten blassgelbe Krystalle anschossen, die mit ein wenig Aether abgewaschen wurden. Diese bekamen den Namen *Fustin*. Dasselbe schmeckt bitter, löst sich in Wasser, Alkohol und in Aether, wird aber in diesen Lösungen rasch gelb durch Absorption von Sauerstoff, und verwandelt sich dabei in einen gelben Farbstoff, das *Fustein*. Das Fustin schlägt essigsaures Bleioxyd weiss nieder, aber der Niederschlag wird in der Luft gelb.

Es wäre zu wünschen, dass diese Untersuchung weiter und mit Anwendung aller der Genauigkeit ausgeführt würde, welche eine solche Arbeit erheischt, um völlig zuverlässig zu werden. Sie möchte wohl grosses Licht über einen grossen Theil der Pflanzenfarben verbreiten können.

Farbstoff in Peganum harmala.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1843, S. 264, dass die Samen von Peganum harmala eine gelbe, von Goebel entdeckte Salzbasis enthalten, welche dieser Harmalin nannte, und dass sich diese unter gewissen Umständen, die er später zu entwickeln versprach, zu einer anderen rothen Salzbase oxydire, die er Harmala nannte, und welche rothe Salze bildet, so dass sie mit Vortheil zum Färben von echtem Roth in mehreren verschiedenen Nüançen angewendet werden kann. Diese Umstände sind später, soviel ich weiss, nicht entwickelt worden.

Inzwischen haben Dollfuss und Schlum-

berger*) eine Menge von Versuchen angestellt, um die Saamen von dieser Pflanze auszuziehen und zum Färben anzuwenden, die aber im Ganzen genommen keine anwendbare Resultate gegeben haben. Sie fanden, dass wenn man das Pulver von den Samen zuerst einige Tage lang in schwachem Ammoniak aufweicht und dann mehrere Male nach einander mit Alkohol behandelt, ein rothes oder rothbraunes Extract zu 16 Proc. daraus ausgezogen werden kann, was aber bald nachher braun wurde und bei Färbungsversuchen weder ein schönes noch echtes Roth gab.

Besondere Pflanzenstoffe. Lactucarium.

Aubergier**) hat das Lactucarium analysirt, welches während des Blühens aus Einschnitten von Lactuca sativa eingesammelt worden war; er hat darin Bestandtheile gefunden, welche vor ihm nicht darin angegeben worden waren, nämlich Mannazucker, Asparagin und Pectin. Er erhielt das Lactucin, indem er das Lactucarium mit Alkohol auszog, die Lösung verdunstete, und dieses Alkoholextract mehrere Male nach einander mit der 5fachen Gewichtsmenge Aethers behandelte. Aus den ersten Aetherlösungen setzte sich [illegible] Lactucin nach einigen Tagen in weissen Schei[illegible] ohne bestimmte Form ab.

[illegible] gibt davon folgende Eigenschaften an: Es [illegible]kt bitter, ist wenig auflöslich in kaltem [illegible] aber es löst sich nach allen Verhältnis[illegible]dendem Wasser, aus dem es sich beim [illegible] weissen Schuppen wieder absetzt, [illegible]Borsäure ähnlich sind. Es löst sich [illegible]erhaltigem als auch in wasserfreiem

[illegible]t. Chem. XXX, 41.

[illegible]et industr. XI, 98.



Alkohol, aber mehr in der Wärme als in der Kälte. Dagegen ist es, einmal befreit von den anderen Bestandtheilen des Alkoholextracts nicht mehr in Aether löslich. Beim Erhitzen wird es verkohlt ohne Zeichen von Sublimation. Seine Auflösung in Wasser ist völlig neutral und wird nicht durch Gerbsäure, Bleizucker oder andere Reagentien getrübt. Zugesetzte Säuren bewirken damit keine Veränderung, aber kaustische Alkalien, welche der Lösung desselben eine tief rosenrothe Farbe ertheilen, metamorphosiren es, wodurch die Bitterkeit verschwindet, und worauf es durch Sättigung des Alkali's mit einer Säure nicht wieder hergestellt werden kann.

Aubergier's Beschreibung stimmt ziemlich gut mit der von Pagenstecher (Jahresb. 1843, S. 460) überein, aber sie weicht etwas von der von Buchner ab, indem dieser fand, dass das Lactucin gelb sei und sich etwas in Aether auflöse, was auszuweisen scheint, dass sein Präparat Harz eingemengt enthalten hat, von dessen Gegenwart die Farbe und Löslichkeit in Aether bedingt gewesen sind.

Im Uebrigen fand er in dem Lactucarium kein Kautschuck. Bekanntlich hat Leroy angegeben, dass das Kautschuck, welches mehrere Chemiker in dem Lactucarium gefunden haben, nur dann darin enthalten sei, wenn man es aus der Pflanze vor dem Blühen gewonnen hätte, und dass seine Quantität allmälig abnehme, so dass es nicht mehr in der blühenden Pflanze enthalten wäre.

Wermuthbitter.

Righini*) hat eine einfachere Bereitungsme-

*) Journ. de Ch. Med. IX, 383.

thode des Wermuthbitters angegeben, als die von Mein (Jahresb. 1835, S. 319) beschriebene. Man extrahirt den Wermuth mit Alkohol und Wasser, vermischt die Auszüge und verdunstet sie bis zum Extract, rührt dieses mit 24 Theilen Wasser in einem Mörser zusammen, bis das Extract darin gleichförmig vertheilt ist, filtrirt durch Papier, digerirt die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade in einer verschlossenen Flasche mit 6 Th. feingeriebener Thierkohle eine halbe Stunde lang und filtrirt dann noch warm durch ein Filtrum, auf welches 6 andere Theile durchfeuchteter Thierkohle gelegt worden sind. Das Wermuthbitter schlägt sich dabei auf die Kohle nieder, so dass das Durchgehende farblos ist und nicht bitter schmeckt. Die Kohle wird mit wenigem kalten Wasser abgespült, dann abtropfen gelassen und mit 2 Theilen Alkohol von 0,835 ausgezogen, nach dessen Abdestillirung und Eintrocknen des Rückstandes man das Wermuthbitter erhält.

Salicin. Piria*) hat in Betreff der Zusammensetzung des Salicins eine höchst merkwürdige Entdeckung gemacht. Ich führte im Jahresberichte 1840, S. 521, an, dass Liebig auf den Grund der Leichtigkeit, womit das Salicin durch Säuren in Saliretin und in Traubenzucker verwandelt wird, es für höchst wahrscheinlich hielt, dass das Salicin eine Verbindung von beiden sei, die durch den Einfluss der Säuren von einander getrennt würden, womit auch die Analysen besser übereinzustimmen schienen, als mit einer anderen Formel.

Piria hat nun gefunden, dass das Salicin,

*) Journ. f. pract. Chem. XXX, 249.



wenn man es in einer Auflösung von Synaptas (dem eigenthümlichen albuminartigen Körper in den Mandeln) auflöst und die Lösung einige Stunden lang stehen lässt, in Folge der Einwirkung des Synaptases sich in Traubenzucker und in einen anderen Körper zersetzt, der, wenn man das Gemische mit Aether schüttelt, von diesem aus der Wasserlösung aufgenommen wird, während der Traubenzucker in der Flüssigkeit bleibt.

Den von dem Aether aufgelösten Körper nennt er *Saligénin*. Durch Verdunstung des Aethers erhält man ihn in grossen, perlmutterglänzenden Tafeln angeschossen. Er ist löslich in Wasser, aber er verträgt nicht, dass man ihn in dieser Lösung kocht, sondern er erleidet dadurch eine Veränderung, welche noch nicht untersucht worden ist. Er hat die Eigenschaft, Eisenoxydsalze tief indigoblau zu färben. Durch verdünnte Säuren verwandelt er sich, ohne dass sich dabei etwas anderes bildet, in Saliretin, und im Allgemeinen sind alle die eigenthümlichen Metamorphosen-Producte, welche das Salicin mit Reagentien gibt, aus denen des Zuckers und des Saligenins zusammengesetzt. Oxydirende Körper, welche gleichzeitig den Zucker zerstören, verwandeln ihn in spirylige Säure. Schwefelsäure ertheilt ihm eine intensiv rothe Farbe.

Das Saligenin besteht nach Piria aus $C^{28}H^{32}O^{8}$, und das Salicin aus

$$\begin{array}{lrl} 1 \text{ Atom Saligenin} & = & 28C + 32H + 8O, \text{ und} \\ 1 \text{ Atom Zucker} & = & 24C + 40H + 20O \\ \hline & = & 52C + 72H + 28O. \end{array}$$

Verglichen mit der im vorhergehenden Jahresbe-

richte, S. 496, angeführten Analyse fällt dies auf folgende Weise aus:

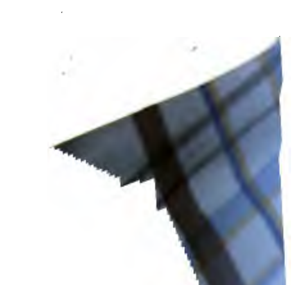
	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	54,72	52	54,55
Wasserstoff	6,19	72	6,29
Sauerstoff	39,09	28	39,16.

Atomgewicht = 7150. Aber die Atomzahlen sind hier unnöthigerweise multiplicirt. Ist der Zucker Rohrzucker, der durch Katalyse in Traubenzucker verwandelt wird, so ist das Atomgewicht nur $\frac{1}{4}$ so hoch = $C^6H^{10}O^5 + C^6H^8O^2$. Nimmt man an, dass das Atom des Zuckers doppelt so viele Atome enthält, so ist das Salicin = $C^{12}H^{20}O^{10} + C^{12}H^{16}O^4$. Es zeigt sich also, dass das Atomgewicht des Saligenins wenigstens doppelt so hoch angenommen als es wirklich ist, vielleicht sogar 4 Mal höher, ferner sieht man, dass das Salicin *aus* gleichviel Atomen Saligenin und Zucker besteht.

Piria's Angaben enthalten nur kurz *angegebene* Resultate (denen später vollständigere Entwickelungen folgen sollen;) aber selbst diese angegebenen Resultate, auch in ihrem zusammengezogenen, wenig entwickelten Zustande, sind von so grosser Wichtigkeit, dass ich glaube sie hier angeben zu müssen.

Wird das Salicin in einer sehr schwachen Salpetersäure aufgelöst und die Lösung nicht erwärmt, so verwandelt sich das Saligenin in spirylige *Säure*, welche mit dem Zucker verbunden bleibt und die Bildung eines neuen Körpers veranlasst, *den er Helicin* nennt, und welcher besteht aus:

1 Atom spiryliger Säure	$= 14C + 10H + 3O$
1 Atom Zucker . .	$= 12C + 20H + 10O$
	$= 26C + 30H + 13O.$



Aber hiervon sind 2 Atome mit 5 Atomen Wasser verbunden, so dass das Ganze die empirische Formel $C^{52}H^{70}O^{31}$ bekommt. Das Helicin verwandelt sich beim Behandeln mit Synaptas in Zucker und in spirylige Säure.

Behandelt man das Saligenin mit Chlor, so bildet sich ein rothgefärbter Körper, welcher aus $C^{28}H^{22}Cl^{10}O^{8}$ besteht. Durch Behandlung des Salicins mit Chlor entsteht eine Verbindung, welche schon früher von Piria beschrieben worden ist (Jahresb. 1840, S. 315), und kocht man diesen Körper mit verdünnter Salzsäure, so löst sich Zucker auf, während der rothe Körper abgeschieden wird. Die Salicin-Verbindung enthält folglich:

$$
\begin{array}{lll}
\text{1 Atom Chlorsaligenin} & = 28C + 32H + 10Cl + 8O \\
\text{2 Atome Zucker} & = 24C + 40H \qquad\quad + 20O \\
\hline
 & = 52C + 72H + 10Cl + 28O.
\end{array}
$$

Vielleicht ist hier die relative Atomen-Anzahl von Chlor und Wasserstoff nicht völlig richtig. Die am angeführten Orte mitgetheilten Analysen geben auf 72 Atome Wasserstoff 11,1 Atom Chlor. Wären sie gerade 12, so bestände das Chlorsaligenin aus $C^{14}H^{16}O^{4} + 3Cl$, und es wäre also dann eine unmittelbare Verbindung von Saligenin mit Chlor.

Wird Salicin der Einwirkung einer sehr concentrirten Salpetersäure ausgesetzt (wie es scheint ohne Mitwirkung von Wärme), so schiesst daraus nach einigen Tagen eine Säure an, deren Silbersalz die Formel $\dot{A}g\ddot{\ddot{N}} + C^{14}H^{10}O^{4}$ hat, d. h. sie enthält 1 Aequivalent Wasserstoff weniger, als die Indigsalpetersäure.

Behandelt man diese Säure in der Wärme mit

Jod, indem man Kali hinzusetzt, so vereinigt sich dieses mit einer neuen Säure, welche in wasserfreiem Zustande aus $C^{12}H^{6}I^{4} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ oder aus $C^{12}H^{6}N^{2}I^{2} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{I}}$ besteht.

Santonin. C a l l o u d *) bereitet das Santonin nach folgender Methode: Der Wurmsamen wird mit Wasser ausgekocht und Kalkmilch hinzugesetzt. Die Abkochung wird abfiltrirt, der Rückstand ausgepresst und noch einmal auf dieselbe Weise ausgekocht. Die klaren Abkochungen werden bis zu einer grösseren Concentration verdunstet, dann filtrirt und mit Salzsäure im geringen Ueberschuss versetzt, worauf sich nach 24 Stunden der grösste Theil des Santonins abgesetzt hat. Es wird mit kaltem, schwachen Spiritus abgewaschen, darauf in siedendem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, und dann durch Auskrystallisiren rein erhalten. Die saure Flüssigkeit, aus welcher es sich abgesetzt hat, gibt, wenn man sie mit ein wenig kohlensaurem Kalk sättigt, filtrirt und verdunstet, noch ein wenig Santonin.

Linin. P a g e n s t e c h e r **) hat zu den im vorigen Jahresberichte, S. 504, mitgetheilten Angaben über die Bereitung und Reinigung des Linins hinzugefügt, dass das nach der dort angegebenen Methode mit Bleizucker gereinigte Linin in rectificirtem Aether aufgelöst werden muss, welcher ein wenig von einer Bleiverbindung ungelöst zurücklässt. Nach der Verdunstung des Aethers bleibt es dann rein, hellgelb und durchscheinend zurück, in kleinen Quantitäten harte Tropfen bildend, wel-

---

*) Pharmac. Centralbl. 1843. S. 844.

**) Buchn. Rep. Z. R. XXIX, 216.

che ein fast krystallinisches Ansehen haben und sich kalt zu Pulver reiben lassen. Eine andere Reinigungsmethode ist folgende: Man löst das unreine Linin in Alkohol auf, vermischt die Lösung mit ein wenig Wasser und kohlensaurem Ammoniumoxyd bis zu einem dünnen Brei und schüttelt diesen mit rectificirtem Aether eine gute Weile, worauf die Aetherlösung reines Linin gibt.

Paridin.

Walz*) hat den im Jahresberichte 1843, S. 457, mitgetheilten Angaben über das Paridin, einen krystallisirenden Körper aus Paris quadrifolia, noch folgende hinzugefügt: Es wird auf die Weise bereitet, dass man die trockne Pflanze zuerst mit essigsäurehaltigem Wasser auszieht. Aus dem Rückstande wird dann ein Alkoholextract bereitet und dieses durch Aether von Fett und Blattgrün befreit. Darauf wird es mit einem Spiritus von 0,920 specif. Gewicht und mit thierischer Kohle digerirt, und warm filtrirt. Beim Erkalten gelatinirt die Masse, so dass sie kein Filtriren gestattet, daher es am besten ist, den Alkohol abzudestilliren, den Rückstand einzutrocknen und dann in 16 bis 20 Theilen reinen Wassers aufzulösen. (Dies muss wahrscheinlich siedend heisses sein, was aber nicht angegeben worden ist). Nach einigen Stunden scheidet sich das Paridin in feinen, glänzenden Krystallblättern ab, die nach dem Trocknen eine zusammenhängende Masse bilden. 100 Theile Wasser lösen davon $1\frac{1}{2}$ Th. auf; 100 Th. Alkohol von 94,5 Proc. lösen 2 Theile und 100 Th. gewöhnlicher (?) Alkohol 6 Proc. davon auf. Das Paridin wird durch

*) Jahrb. f. pr. Pharm. VI, 10.

Schwefelsäure und starke Phosphorsäure roth. Scheidewasser wirkt wenig darauf ein, aber in der Wärme oder von einer stärkeren Säure wird es verändert aufgelöst. Salzsäure löst es ohne Farbe auf, auch Essigsäure löst ein wenig davon auf. Alkali zerstört es in der Wärme.

Das Paridin wurde von L. Gmelin analysirt und nach dem Trocknen bei + 100° zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	55,51	6	55,431
Wasserstoff	7,76	10	7,675
Sauerstoff	36,75	3	36,994.

Durch Trocknen bei + 100° verliert das Paridin 6,8 Proc. Wasser, dessen Sauerstoff $\frac{1}{6}$ von dem des wasserfreien Paridins ist. Es scheint also $= C^{12}H^{20}O^{6} + \dot{H}$ oder $= 2C^{6}H^{10}O^{3} + \dot{H}$ zu sein.

Walz weicht von Gmelin's Berechnung ab und er glaubt nach seiner eignen Analyse, welche der von Gmelin sehr nahe kommt, dass die Formel $= C^{14}H^{24}O^{7}$ sei; aber davon weicht das analytische Resultat um nicht weniger als um 5 Procent im Kohlenstoffgehalte ab.

Krystallisirter Körper in der Convallaria Polygonatum.

Walz*) hat in der Convallaria Polygonatum einen dem Paridin sehr ähnlichen Körper gefunden, welcher krystallisirt erhalten wird, wenn man die trockne Pflanze mit Alkohol auszieht, die Lösung mit Bleizucker und Bleiessig ausfällt, den Ueberschuss an Bleioxyd niederschlägt, grösstentheils durch Schwefelsäure und den Rest durch Schwefelwasserstoff, darauf den Alkohol abdestil-

*) Jahrb. f. pract. Pharmac. VI, 15 und VII, 171.



lirt und den Rückstand eintrocknet. Man löst ihn dann in Alkohol von 0,86 specif. Gewicht, verdünnt die Lösung mit 5 bis 6 Theilen Wasser, und kocht sie mit thierischer Kohle, die sich mit dem eigenthümlichen Körper vereinigt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit filtrirt, die Kohle in der Wärme mit Alkohol von 0,86 specif. Gewicht ausgezogen, derselbe noch warm abfiltrirt und mit 4 bis 6 Theilen warmen Wassers verdünnt, worauf man das Gemische langsam erkalten lässt, wobei sich atlasglänzende Schuppen abscheiden. Aus der Mutterlauge kann man mit Kohle noch ein wenig mehr daraus erhalten. Er ist in seinen Eigenschaften dem Paridin so ähnlich, dass sie vielleicht einerlei Körper sind. Aus der Wurzel wird er weit schwieriger und in geringerer Menge erhalten.

Olivil.

Sobrero d. J. *) hat einige Angaben über das Olivil, welches von Pelletier entdeckt und nur von diesem untersucht worden war, mitgetheilt. Es ist ein krystallisirender Körper, der in dem Harz des Olivenbaums enthalten ist. Man reibt dieses zu Pulver, zieht daraus mit Aether alle darin lösliche Harze und Fette aus, kocht den Rückstand mit Alkohol, filtrirt siedend heiss und lässt krystallisiren. Die Krystalle werden noch ein Mal mit Aether behandelt, der sehr wenig davon auflöst, und sie ganz farblos zurücklässt, worauf man sie von Neuem mit Alkohol umkrystallisirt.

Das Olivil schiesst in kleinen, sternförmig vereinigten, glänzenden Nadeln an, ist ziemlich leicht-

*) Journ. de Pharm. et de Ch. III, 286.

löslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol und krystallisirt aus beiden. Dagegen ist es wenig löslich in Aether. Es besteht aus $C^{14}H^{18}O^{5}$, was sehr von der von **Pelletier** angegebenen Zusammensetzung abweicht. Aus starkem Alkohol angeschossen ist es wasserfrei. Es schmilzt bei $+ 120^{0}$ und erstarrt zu einer durchsichtigen, gesprungenen, harzähnlichen Masse, welche bei $+ 70^{0}$ schmilzt, die aber in Alkohol aufgelöst in Krystallen anschiesst, und dann nicht eher wieder als bei $+ 120^{0}$ schmilzt, was zwei isomerische Zustände andeutet.

Aus Wasser abgesetzt und in der Luft getrocknet ist es ein weisses Pulver, wie Stärke, und bildet ein Hydrat, welches aus $C^{14}H^{18}O^{5} + \dot{H}$ besteht. Beim Trocknen im luftleeren Raume verliert es die Hälfte von seinem Wasser, und es besteht dann aus 1 Atom Wasser, verbunden mit 2 Atomen Olivil. Dieses Wasseratom geht beim Schmelzen weg. Es vereinigt sich auch mit Bleioxyd und diese Verbindung besteht aus $\dot{Pb} + C^{14}H^{18}O^{5}$.

Apiin.

Braconnot*) hat in unserer gewöhnlichen Petersilie einen neuen Körper entdeckt, den er *Apiin* (von Apium) nennt. Man kocht die Petersilie mit einer hinreichenden Menge von Wasser und filtrirt siedend heiss, worauf die Abkochung beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gelée erstarrt, welche geruch- und geschmacklos ist. Nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser trocknet sie, und sie kann dann zu einem gelblich weissen Pulver zerrieben werden. Beim starken Erhitzen

*) Ann. de Chem. et de Phys. IX, 250.

bläht sie sich auf und schwärzt sich, aber der unveränderte Theil davon wird nicht dadurch, wie dies der Fall mit Stärke ist, löslicher in kaltem Wasser.

Das Apiin ist fast unlöslich sowohl in kaltem Wasser als auch in kaltem Alkohol, aber es löst sich in beiden beim Kochen damit und gelatinirt beim Erkalten. Die Lösung ist gelblich. Es löst sich in kaustischen und kohlensauren Alkalien und in Kalihydrat. Die Lösung ist gelb und das Apiin schlägt sich gallertartig daraus nieder, wenn man das Alkali darin sättigt. Die Lösung in Ammoniak verliert beim Einkochen das Ammoniak und erstarrt dann beim Erkalten. Anhaltendes Kochen mit kaustischem Kali verändert es nicht.

Verdünnte Säuren bewirken, wenn man sie damit kocht, eine eigenthümliche Veränderung. Setzt man zu einer siedenden Auflösung von Apiin ein wenig Schwefelsäure, so fängt sie bald an sich zu trüben und in einen gelblichen Brei zu verwandeln. Wird sie dann nach dem Erkalten filtrirt und in der durchgegangenen Flüssigkeit die Säure mit Kreide gesättigt, so erhält man ein wenig Zucker in der Auflösung.

Der niedergeschlagene Theil ist nach dem Auswaschen und Trocknen gelbweiss und hat sehr wenig von dem Gewicht des angewandten Apiins verloren, er ist neutral, geschmack- und geruchlos, unlöslich in kaltem Wasser, aber löslich in siedendem Wasser und in siedendem Alkohol. Er gelatinirt nun nicht mehr, sondern er schlägt sich wie ein gewöhnlicher flockiger Niederschlag weiss und undurchsichtig nieder.

Das Apiin löst sich in concentrirter Schwefel-

'nd Salzsäure, und scheidet sich daraus
Vasser in dem eben angeführten Zustande
. Braconnot hält es für wahrschein-
es in diesem Zustand das reine Apiin sei,
s gelatinirende eine Verbindung dessel-
n von den Körpern sei, welche durch
cker verwandelt werden, nach deren
das Apiin mit seinen eigenthümlichen
rvortritt.

it in schwefelsaurem Eisenoxydul
zeichnendes Reactionsmittel. Es
Lösung des Eisensalzes blutroth,
so intensiv, dass 1 Centigramm
hn, in siedendem Wasser auf-
Lösung von eben so viel von
) Liter (40 Pfund) Wasser
asser sichtbar roth färbt.
eaction hat auch das nicht
ne Lösung davon in sie-
wenn man sie in eine
em Eisenoxydul tropft,
derschlag.
las Apiin Pikrinsalpe-
von Oxalsäure.
Apiin bleibt, wenn
it, klar, aber beim
reissen, undurch-
Erhitzen wieder

Apiin in eine
nlöslich ist in
t in Alkohol



Das Apiin wurde nicht aus dem Sellerie und aus dem Körbel erhalten.

Semmola*) hat von Neuem auf einen von ihm schon 1826 in der Wurzel von Cynodon Dactylon (Panicum Dactylon) entdeckten Körper aufmerksam gemacht, der anfangs für Asparagin gehalten wurde, von dem er aber nachher gefunden zu haben glaubt, dass er ein eigenthümlicher Körper sei, den er *Cynodin* genannt hat. Cynodin.

Er ist in der Wurzel dieses Grases in grösster Menge enthalten, wenn im Herbst die Vegetation aufgehört hat. Während des Wachsthums im Frühjahr nimmt es fortwährend darin ab, so dass er beim Auswachsen des Grases fast gänzlich fehlt. Um es daraus abzuscheiden, bereitet man von den gereinigten und zerhackten Wurzeln eine starke Abkochung, welche nach dem Filtriren zur Syrupdicke verdunstet wird, worauf man diesen Syrup einige Tage lang an einem kalten Orte stehen lässt. Der grösste Theil von dem Cynodin schiesst dann daraus in Krystallen an, und hierauf muss die Mutterlauge mehrere Wochen lang an einem kälteren Orte stehen, um den Rest abzusetzen.

Die erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisation mit Wasser gereinigt. Lässt man die Lösung sehr langsam erkalten, so schiesst es in sechsseitigen Prismen mit dreiseitiger Zuspitzung an. Zuweilen erhält man es in geraden, rhombischen Prismen, deren scharfe Kanten durch Flächen

---

*) Della cinodina, nuovo prodotto organico, trovato nella gramigna officinale (Cynodon dactylon). Operere minori di Giov. Semmola. Napoli 1841.

ersetzt sind. Am häufigsten wird es in zugespitzten Prismen erhalten, mit einem Ende zusammengewachsen, oder selbst kreuzweise gelegt. Die Krystalle sind farblos, glänzend, durchsichtig, hart, spröde und leicht zu Pulver zu zerreiben. Es ist geschmacklos oder schmeckt etwas widrig. Sein specif. Gewicht = 1,50. Bei der trocknen Destillation gibt es ein ammoniakalisches Wasser, ein brenzliches Oel, und im Retortenhalse ein reichliches Sublimat von kohlensaurem Ammoniak. In einem offenen Gefässe kann es ohne Rückstand verbrannt werden. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, siedendes lösst $\frac{1}{4}$ von seinem Gewicht auf, und setzt es beim Erkalten in Krystallen wieder ab. In Alkohol ist es nicht auflöslich. Die Lösung in Wasser röthet Lackmus, aber im Uebrigen zeigt das Cynodin keine Eigenschaften einer Säure oder Basis. Von Schwefelsäure wird es unzersetzt aufgelöst und Kalkhydrat entwickelt kein Ammoniak damit.

Semmola hält die Krystallform, die Eigenschaft Lackmus zu röthen, und die Menge von kohlensaurem Ammoniak, die das Cynodin bei der Destillation gibt, für destinctive Kennzeichen vom Asparagin. Ich glaube nicht, dass die oben angeführten Angaben hinreichend entscheiden, dass es Asparagin nicht sei.

Quercin. Gerber*) hat in der Eichenrinde einen eigenthümlichen krystallisirenden Körper entdeckt, welchen er *Quercin* nennt, das aber nicht mit dem im Jahresberichte 1831, S. 200, angeführten zu verwechseln ist, welches auf einem Irr-

---

*) Archiv der Pharmac. XXXIV, 167.



thum beruht zu haben scheint. Die Rinde enthält davon keine grosse Quantität, so dass man zur Bereitung desselben mehrere Pfunde Eichenrinde auf ein Mal anwenden muss. Man kocht die Eichenrinde mit Wasser, welches $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure enthält, aus, schlägt aus der Flüssigkeit Schwefelsäure und Gerbsäure durch Kalckmilch nieder, filtrirt und fällt den Kalk mit kohlensaurem Kali. Dann wird wieder filtrirt, die Flüssigkeit zu einem dünnen Extract verdunstet, das Extract mit 80procentigem Alkohol ausgezogen, die spirituöse Flüssigkeit abdestillirt, der Rückstand in der Retorte concentrirt und an einem kalten Orte einige Tage stehen gelassen, während welcher das Quercin in gelben Krystallen anschiesst, welche abgeschieden und umkrystallisirt werden, um sie farblos zu erhalten.

Man kann auch die Rinde mit Kalkmilch auskochen, die Kalksalze aus der Abkochung durch kohlensaures Kali niederschlagen, die Flüssigkeit abfiltriren und bis zu einem dünnen Extract verdunsten. Der Kalkniederschlag kann ein wenig Quercin enthalten, weshalb man ihn mit 80procentigem Alkohol auszieht, die Lösung zu dem Extract giesst und dies dann wie vorher behandelt. Aber die Flüssigkeit muss, ehe man sie zum Krystallisiren hinstellt, zur Wegnahme der Farbe mit Knochenkohle behandelt werden.

Das Quercin bildet kleine weisse Krystalle, ist geruchlos und schmeckt sehr bitter. Es ist neutral. 100 Theile Wasser lösen davon 7,3 Theile bei + 19° auf, und siedendes Wasser löst es in viel grösserer Menge auf. Wasserhaltiger Alkohol löst nicht so viel davon auf, wie Wasser,

und in wasserfreiem Alkohol, in Aether und in Terpenthinöl ist es unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure färbt es orangegelb und in der Wärme braun. Durch Verdünnung mit Wasser und Behandeln mit kohlensaurem Baryt kann man jedoch aus der Flüssigkeit viel Quercin wieder bekommen, wiewohl es dann in Wasser schwerer und in Alkohol leichter löslich ist, als vorher. Concentrirte Salpetersäure löst es ohne Farbe auf, aber beim Erwärmen wird es dadurch zersetzt, indem die Flüssigkeit rothgelb wird und bei fortgesetzter Einwirkung gelbe Flocken absetzt. Es löst sich in Salzsäure und in Essigsäure, und schiesst nach deren Verdunstung wieder an. Verdünntes Alkali und Kalkwasser lösen Quercin auf, und kommt mehr Alkali oder Kalk hinzu, so vermindert sich die Löslichkeit des Quercins in der Flüssigkeit, so dass sich ein Theil davon wieder daraus niederschlägt. Die Lösung des Quercins in Wasser verändert sich nicht durch kohlensaures Kali, Bleioxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul, Sublimat, Galläpfel-Infusion oder durch eine Leimlösung.

Das Quercin ist nicht in der Rinde von jungen Zweigen der Eiche enthalten.

Producte der Weingährung. Hefe.

Mitscherlich*) hat einige mikroscopische Untersuchungen über die Hefe mitgetheilt, in Folge welcher er sich überzeugt hält, dass die Hefe eine Schwammart ist, ein Hefepilz, oder richtiger zwei Arten: Oberhefe und Unterhefe.

Die Unterhefe bildet sich schon bei + 7° oder einige Grade darunter; sie besteht aus einzelnen

*) Poggend. Ann. LIX. 97.

Kugeln, welche eine verschiedene Grösse haben und welche er niemals zusammen gewachsen fand.

Die Oberhefe fängt an sich bei + 25° zu bilden; sie besteht aus grösseren Kugeln, mit kleinern zusammen gewachsen, die sich zu Verzweigungen zusammen fügen können. Mitscherlich glaubt, dass sie sich durch Knospenbildung vermehren können. Die Unterhefe vermehrt sich dagegen nur durch Bildung von neuen Kugeln in der Flüssigkeit. Bei älterer Hefe findet man häufig in den Kugeln einen körnigen Inhalt, der unter dem Mikroscope entdeckt werden kann. Er glaubt, dass diese Kugeln zerspringen, und dass die Körner darin Sporen seien, die dann neue Kugeln bilden.

Mulder *) hat die chemische Zusammensetzung der Hefe untersucht. Sie enthält $\frac{1}{8}$ von einem proteinartigen Körper, der sich wie Protein in chlorigsaures Protein und Trioxyprotein verwandeln lässt, und das Uebrige scheint hauptsächlich Pflanzen-Zellgewebe zu sein. Ich hoffe, in Zukunft über eine von ihm hierüber angestellte ausführlichere Untersuchung berichten zu können. Auch Mulder spricht die Meinung aus, dass die Hefe eine lebende Art aus den niedrigsten Klassen des Pflanzenreichs sei, und aus einzelnen oder zusammen gewachsenen Zellen bestehe, ungefähr wie Byssus flos aquae.

Diese Ansicht von der Natur der Hefe, dass sie eine lebende Pflanze sei, ist nicht neu; sie ist mehrere Male in den vorhergehenden Jahresberichten vorgekommen. Dies ist ein wichtiger

*) Privatim mitgetheilt.

Punkt zu entscheiden. Es ist klar, dass wenn sich Producte von organischen Körpern im Wasser zersetzen und aufgelöste Stoffe niedergeschlagen werden, diese eine Form erhalten müssen, und dass, da viele von solchen Stoffen keine regelmässige geometrische Beschaffenheit annehmen können, andere Formen entstehen müssen, bedingt durch die Natur dieser Körper, welche auch in der lebenden Natur an der Bestimmung ihrer Form Theil nimmt, und dass diese dann die einfachsten Formen der Erzeugnisse des Pflanzenlebens nachahmen werde. Es muss eine Grenze geben zwischen den Formen der Molekule, *ähnlich* denen, welche in einem lebenden Körper angetroffen werden, und einem Körper, welcher *Leben* hat, d. h. Organe zur Assimilation und zur Fortpflanzung. Wird diese Grenze nicht vorurtheilsfrei aufgesucht, sondern stellt man sich vor, dass da, wo sich Niederschläge von Zellenform zu bilden fortfahren, so lange die Metamorphose der Flüssigkeit die Bildung derselben veranlassen kann, unvollkommen ausgebildete, aber lebende Pflanzen unaufhörlich fortgepflanzt werden, so führt man einen grossen Irrthum in die Wissenschaft ein. Es ist allerdings schwierig seine Meinung zurückzuhalten, wenn man unter einem Mikroscope diese fortschreitenden Neubildungen entdeckt, aber derjenige, welcher am längsten in dieser Frage zweifelt, gelangt immer zu den sichersten Resultaten.

Aether. Bereitung desselben.

Bei der Untersuchung, welche Mitscherlich über die Bereitung des Aethers mit Schwefelsäure ausführte, zeigte derselbe, dass die Bildung des Aethers eine Folge des katalytischen Einflusses

der Säure ist, und dass die Bereitung so eingerichtet werden kann, dass das Wasser und der Aether, welche durch diesen Einfluss gleichzeitig gebildet werden, auf einmal von der Säure abdestillirt werden können. Liebig, welcher in der Bildung des Aethers rein chemische Verwandtschafts-Verhältnisse annimmt, wandte dagegen ein, dass wenn der Versuch, welchen Mitscherlich anstellte, auch mit wasserfreiem Alkohol glücke, er doch nicht mit einem wasserhaltigen Alkohol gelänge, indem dessen Wassergehalt in der Säure zurückbleiben würde, so dass sich der Siedepunkt derselben zuletzt unter die Temperatur erniedrige, welche für die Aetherbildung erforderlich wäre. Mitscherlich beantwortete diesen Einwand mit dem im Jahresberichte 1843, S. 488, angeführten Versuche, dass sich auf ganz ähnliche Weise 80procentiger Alkohol in Elaylgas und in Wasser verwandelt durch Anwendung einer Schwefelsäure, die nicht stärker verdünnt worden war, als dass ihr Siedepunkt $+ 160^0$ ist.

Da sich inzwischen diese Bereitungsmethode des Aethers als die vortheilhafteste herausgestellt hat, so bemühete sich Fownes*) ausführlicher zu prüfen, ob Liebig's Ansicht gegründet sei, und derselbe hat nach der von diesem getadelten Methode eine Aetherbereitung mit Alkohol von 0,836 specif. Gewicht angestellt, und gefunden, dass es leicht ist, eine fortfahrende Aetherbildung zu unterhalten, die er 15 Stunden lang fortdauern liess, und bei welcher er Aether und Wasser

*) Phil. Mag. XXXIII, 386.

bekam, wie sie nach Mitscherlich's Angabe erhalten werden mussten, und die zurückgebliebene Säure, wiewohl sie geschwärzt war, hatte ihre ätherbildende Kraft nicht verloren.

Salpetersaures Aethyloxyd.

Bekanntlich vermögen wir nicht, eine Verbindung der Salpetersäure mit Aethyloxyd hervorzubringen, indem die Bestandtheile des Alkohols auf die der Salpetersäure reagiren, wodurch zuletzt salpetrigsaures Aethyloxyd gebildet wird. Millon*) ist es, nicht durch einen glücklichen Zufall, sondern in Folge richtigen Nachdenkens geglückt, diese Verbindung hervorzubringen. Es ist bekannt, dass sich Harnstoff mit reiner Salpetersäure vereinigt und dass er in dieser Verbindung einen Ueberschuss an Salpetersäure verträgt; ist aber salpetrige Säure vorhanden, so zerstören sich diese und der Harnstoff einander sogleich. Millon hielt es daher für wahrscheinlich, dass, wenn man salpetersauren Harnstoff zu einem Gemische von Salpetersäure und Alkohol setze und bei dem katalytischen Einflusse der Salpetersäure auf den Alkohol auch eine chemische Wirkung entstehe, welche die Bildung von salpetriger Säure zur Folge habe, diese durch den Harnstoff zerstört und die Wirkung derselben auf die Bestandtheile des Alkohols aufgehoben werde, dass also das Aethyloxyd keine andere Säure vorfinde, um sich damit zu vereinigen, als Salpetersäure, mit welcher dann eine Verbindung erhalten werden müsse; es zeigte sich, dass dies wirklich geschieht.

Man wendet gleiche Gewichtstheile Salpeter-

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 233.

säure von 1,401 specif. Gewicht und Alkohol von 0,835 an, führt den Versuch in keinem grösseren Maasstabe aus, als mit 120 bis 150 Grammen von diesem Gemische, und setzt 1 oder 2 Gramm salpetersauren Harnstoff hinzu, der nicht einmal farblos zu sein braucht, aber frei von Chlorüren, gleichwie die Säure weder Salzsäure noch salpetrige Säure enthalten darf.

Nachdem von diesem Liquidum in gelinder Wärme $\frac{7}{8}$ abdestillirt worden sind, wird die Destillation unterbrochen. {Die Destillation geht ruhig und ordentlich, zuerst kommt, wie gewöhnlich, ein wenig Alkohol, darauf nimmt die Quantität des Aethers fortwährend zu, und die Tropfen sinken in dem vorher Uebergegangenen unter. Setzt man die Destillation zu weit fort, so entsteht eine stürmische Einwirkung, die leicht zu vermeiden ist, wenn man die Destillation zu rechter Zeit unterbricht, was leicht daran erkannt wird, dass sich dann der salpetersaure Harnstoff auf der Oberfläche des Rückstandes in der Retorte in Krystallflittern absetzt. Den Aether befreit man von Alkohol, freier Säure und Wasser ganz so, wie dies bei Aetherarten gewöhnlich geschieht.

Der Aether besteht aus $C^4 H^{10} O + \ddot{\ddot{N}}$. Er ist farblos, sein Geruch angenehm, ganz verschieden von dem des salpetrigsauren Aethyloxyds, und sein Geschmack süsslich, hintennach ein wenig bitter. Sein specif. Gewicht ist 1,112 bei + 17° sein Siedepunkt + 85°. Angezündet brennt er mit weisser leuchtender Flamme. Sein Gas kann angezündet werden, und es verbrennt oft ohne Explosion; aber als Millon versuchte,

das specif. Gewicht davon zu bestimmen, und das Rohr zuschmelzen wollte, explodirte dasselbe. Er ist ganz unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol und wird daraus durch sehr wenig Wasser wieder niedergeschlagen. Kaustisches Kali in Wasser zersetzt ihn nicht, aber in einer Lösung in Alkohol bildet es damit sogleich Salpeter. Durch concentrirte Salpetersäure wird er zerstört, und es lässt sich keine Weinsalpetersäure hervorbringen. Er löst sich unverändert in Schwefelsäure bis zu $\frac{1}{4}$ von dem Gewicht derselben, und wenn man den Aether in kleinen Portionen nach einander hinzusetzt, so erhitzt sie sich nicht damit; aber bald nachher fangen rothe Dämpfe an sich zu zeigen, der Aether wird zerstört und die Säure geschwärzt. Salzsäure zerstört ihn und bildet damit Königswasser. Chlor zerstört ihn ebenfalls. Jod löst sich darin mit schöner violetter Farbe auf.

Salpetrigsaures Aethyloxyd.

Pedroni d. J.*) schreibt zur sicheren Bereitung des salpetrigsauren Aethyloxyds vor, dass man 9 Theile Alkohol mit 8 Th. Schwefelsäure vermischen, darin 11 Th. krystallisirten salpetersauren Ammoniumoxyds auflösen und die Lösung destilliren soll. Die Destillation geschieht ohne Unregelmässigkeit, selbst im Grossen und über freiem Feuer. Das Destillat enthält den Aether, gemengt mit ein wenig Aldehyd und Wasser, und in der Retorte bleibt schwefelsaures Ammoniumoxyd zurück.

Zweifach-essig-schwefelsaures Aethyloxyd.

Melsens**) hat gefunden, dass sich die Essig-

*) L'Institut, Nr. 151, p. 349.

**) Bull. de l'Acad. des Sciences et Belles lettres de Bruxelles. T. IX, P. 1. p. 301.

schwefelsäure mit Aethyloxyd vereinigen kann, gleichwie die freie Schwefelsäure, zu zweifach-essigschwefelsaurem Aethyloxyd, welches erhalten wird, wenn man essigschwefelsaures Silberoxyd in wasserfreiem Alkohol aufschlämmt und trocknes Salzsäuregas hineinleitet. Es schlägt sich Chlorsilber nieder und die neue Aethylverbindung bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst. Nach der Abscheidung von Aethylchlorür aus der Alkohollösung und nach dem Zusetzen von kohlensaurem Silberoxyd, um die freie Säure zu sättigen, erhält man in der Lösung das Doppelsalz von Aethyloxyd und Silberoxyd, dessen Zusammensetzung $= (C^2H^2O + C^4H^{10}O\ddot{S}) + (C^2H^2O + \dot{A}g\ddot{S})$ ist. Eine Beschreibung dieser Verbindung ist noch nicht mitgetheilt worden.

Wirkung von Chlor auf Aetherarten.

Cahours*) hat die zersetzende Einwirkung des Chlors auf einige, vorher in dieser Beziehung nicht geprüfte Aetherarten untersucht, nämlich auf kohlensaures und auf bernsteinsaures Aethyloxyd.

Er hat von Neuem das kohlensaure Aethyloxyd analysirt und die Zusammensetzung desselben ganz übereinstimmend gefunden mit dem, was der Entdecker dieser Aetherart, Ettling, darüber angegeben hat, nämlich $= C^4H^{10}O + \dot{C}$.

Leitet man trocknes Chlorgas in kohlensaures Aethyloxyd, so löst sich das Gas unter Erwärmung darin auf, und bald darauf fängt Salzsäuregas an, sich in Menge daraus zu entwickeln.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVII, 291. und Ann. de Ch. et de Phys. IX, 201.

Um die Einwirkung des Chlors zu vollenden, muss man den Aether in einer Temperatur zwischen + 70° und + 80° erhalten. In gewöhnlichem Tageslichte entsteht *eine* Verbindung, und wird der Aether während des Versuchs von unmittelbarem Sonnenlichte getroffen, so wird *eine andere,* noch chlorhaltigere hervorgebracht. Wenn dann im Tageslichte kein Chlorgas mehr aufgenommen wird, so nimmt man daraus den Chlor-Ueberschuss dadurch weg, dass man einen Strom von trocknem Kohlensäuregas durch das Liquidum leitet, so lange dieses noch Chlorgas daraus wegführt, worauf man das Liquidum auf die gewöhnliche Weise von Salzsäure und Wasser befreit.

Es ist ein farbloses Liquidum von einem stechenden Geruch, schwerer als Wasser und darin unlöslich, aber löslich in Alkohol. In trocknem Chlorgas, womit es einen ganzen Monat lang in Berührung gelassen wurde, veränderte es sich in gewöhnlichem Tageslichte nicht, und bei der Destillation zersetzte es sich nicht. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	29,36	5	23,47
Wasserstoff	2,40	6	2,35
Sauerstoff	18,76	3	18,85
Chlor	55,48	4	55,33.

Nach den metaleptischen Ansichten ist die neue Verbindung aus $C^4 {H^6 \atop Cl^4} O + \dot{C}$ zusammengesetzt, und sie enthält ein Aethyloxyd, worin 4 Atome Wasserstoff gegen 4 Atome Chlor ausgewechselt worden sind, ohne den wesentlichen Character des Aethyloxyds zu verändern.

Für diejenigen, welche diese weniger wahrscheinliche Ansicht nicht annehmen, zeigt es sich zusammengesetzt aus 1 Atom Kohlensuperchlorid und 1 Atom wasserfreier Essigsäure $= CCl^2 + C^4H^6O^3$. Der Kohlenstoff in der Kohlensäure hat seinen Sauerstoff gegen Chlor ausgewechselt, das Acetyl hat sich durch Austritt von 4 Atomen Wasserstoff aus dem Aethyloxyd gebildet, und die Acetylsäure hat den aus der Kohlensäure abgeschiedenen Sauerstoff aufgenommen.

Ueber das Verhalten dieses Körpers zu Kalihydrat in Alkohol und in Wasser sind keine Versuche angestellt worden, welche doch sicherlich wichtige Resultate gegeben haben würden.

Leitet man durch diese Verbindung trocknes Chlorgas unter unmittelbarer Einwirkung des Sonnenlichts, welches nicht stark zu sein braucht, so entwickelt sich von Neuem Salzsäure, und nach einer 3 bis 4 Tage lang fortgesetzten Einwirkung des Chlors kann eine Quantität von höchstens 10 Grammen dadurch in eine feste krystallisirte Masse verwandelt werden. Diese wird durch Auflösen in Alkohol oder in Aether zersetzt, wenigstens wird sie daraus nicht krystallisirt wieder erhalten, sondern sie bildet dann eine zähe Masse. Man presst sie daher zwischen Löschpapier, spült ab, was von der früheren Verbindung unzersetzt geblieben sein kann, presst sie wieder und lässt sie im luftleeren Raume einige Tage lang über Schwefelsäure liegen. Man erhält sie dann in Gestalt von schneeweissen Krystallnadeln, die einen schwachen Geruch besitzen. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	12,78	5	12,98
Chlor	76,69	10	76,62
Sauerstoff	10,37	3	10,40
Wasserstoff	0,16	—	—

Der Gehalt an Wasserstoff, welcher bei zwei andern Versuchen auf 0,23 stieg, wurde als unwesentlich angesehen.

Hier haben wir das metaleptische Verhalten von einem Aethyloxyd, worin, ohne Veränderung der wesentlichen Charactere, aller Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt worden ist, $= C^4 Cl^{10} O + \dot{C}$. Von denen, welche, gleich mir, diese Ansicht unwahrscheinlich finden, kann sie als eine Verbindung von zwei Kohlenoxyd-Chloriden betrachtet werden $= (CO^2 + 2CCl^2) + (CO + CCl)$.

Lässt man Chlorgas im Tageslichte auf Bernsteinsäure-Aether einwirken, bis dasselbe nicht mehr davon aufgenommen wird, und setzt dann den Aether in einem mit Chlorgas gefüllten Ballon dem Sonnenlichte aus, so verwandelt er sich in einigen Tagen in eine krystallisirte Masse, ähnlich der so eben beschriebenen. Dabei hat sich viel gasförmige Salzsäure gebildet. Man presst sie zwischen Löschpapier, wäscht sie mit kleinen Quantitäten Aether ab, presst sie wieder, löst sie in wasserfreiem Aether auf und lässt sie daraus krystallisiren.

Sie bildet kleine, schneeweisse Nadeln, die sich leicht zusammenfilzen, und riecht der vorhergehenden ähnlich. Sie ist löslich in Alkohol und in Aether, besonders mit Unterstützung von Wärme, aber sie wird dadurch verändert. (Hier muss man sich über die Vorschrift wundern, nach

welcher man sie aus Aether krystallisiren lassen soll.) Sie schmilzt zwischen + 115° und + 120°, und darüber sublimirt sie sich, wiewohl sich etwas davon zersetzt. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	15,37	16	15,45
Wasserstoff	0,20	2	0,16
Chlor	74,24	26	74,09
Sauerstoff	10,18	8	10,30.

Der Wasserstoffgehalt fiel bei anderen Versuchen zu 0,19 und 0,22 aus. Während er bei dem vorhergehenden Körper als unwesentlich angesehen wurde, ist er hier als wesentlich aufgenommen worden, und dadurch ist denn eine wasserhaltige Aetherart auf folgende Weise entstanden:

Cahours bringt so viele Gründe, als er nur kann, für die Idee vor, dass die Bernsteinsäure eine zweibasische Säure sei, und dass das, was wir als 2 Atome wasserhaltige Säure betrachten, nur 1 Atom sei $= C^8H^6O^5 + 3\dot{H}$. (Vergl. im Uebrigen Doeppings Resultate, S. 352). Das bernsteinsaure Aethyloxyd ist dann $2C^4H^{10}O + C^8H^6O^5 + \dot{H}$, und es hat den in den Aetherarten ganz ungewöhnlichen Gehalt von 1 Atom Wasser. Wenn dann alle Wasserstoffatome darin gegen Chlor ausgewechselt werden, so hat man $2C^4Cl^{10}O + C^8Cl^6O^5 + \dot{H}$.

Es ist natürlicherweise einleuchtend, dass wenn alle Umstände ausweisen, dass die Bernsteinsäure eine andere Zusammensetzungsart hat, auch jene Formel keine richtige Darstellung von der Zusammensetzung dieses Körpers sein kann. Ist

der Wasserstoffgehalt in der vorhergehenden Verbindung unwesentlich, so muss er es auch hier sein, oder auch umgekehrt. Ohne eine erneuerte und genaue Untersuchung darüber kann es nicht bestimmt werden, was diese Verbindung sein kann. Ihre einfachste Form wäre:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	4	16,411
Chlor . . .	6	72,647
Sauerstoff .	2	10,942

$= C^2 \mathrm{Cl}^3 + 2CO$, oder $C\mathrm{Cl}^2\dot{C} + C\mathrm{Cl}\dot{C}$. Aber davon weicht in dem Versuche der Chlorgehalt um 1,4 Proc. und der Kohlenstoffgehalt um 1 Proc. ab. Wie wahrscheinlich es auch ist, dass durch eine vollendete Einwirkung des Chlors eine einfach zusammengesetzte Verbindung des Kohlenstoffs mit Chlor und mit Sauerstoff gebildet werde, so kann doch eine solche Verbindung nicht eher angenommen werden, als bis Versuche ihre völlige Richtigkeit bewiesen haben. Ich bin überzeugt, dass dieser Körper, ohne Metalepsie-Vorurtheil untersucht, eine andere Zusammensetzung als die angegebene zeigen wird.

Formylsuperjodid.

Bouchardat *) hat auf die Nothwendigkeit aufmerksam gemacht, bei der Bereitung des Formylsuperjodids Wärme anzuwenden, um die möglichst grösste Ausbeute davon zu erhalten. Die Bereitung desselben geschieht gewöhnlich so, dass man Jod bis zur Sättigung in Alkohol auflöst und Kalihydrat in kleinen Portionen nach einander hinzusetzt, bis die Farbe des Jods verschwunden ist, worauf man das Superjodid durch Wasser

*) Journ. de Pharm. et de Ch. IV, 18.

daraus niederschlägt; geschieht dieser Versuch bei + 16° bis + 20°, so erhält man nach Bouchardat viel weniger, als erhalten werden müsste, indem sich anstatt dessen essigsaures Aethyloxyd bildet. Hat hingegen die Lösung eine Temperatur von + 60°, wenn das Kali hinzugesetzt wird, so erhält man wenig von diesem Aether, aber dagegen die möglichst grösste Quantität von Formylsuperjodid.

Bouchardat löst Jod und Jodkalium zusammen in Alkohol auf, erwärmt diese Lösung bis zu + 60° und setzt dann das Kalihydrat hinzu.

Kartoffelfuselöl.

Döbereiner*) hat Cahour's Angaben bestätigt, dass das von Alkohol gereinigte Kartoffelfuselöl, wenn man es mit Platinschwamm gemengt der Einwirkung von Sauerstoffgas aussetzt, sich in Valeriansäure verwandelt. (Vergl. Jahresb. 1842, S. 440.) Er hat ferner gefunden, dass der mit diesem Oel verunreinigte Kartoffelbranntwein, wenn man ihn mit ein wenig Schwefelsäure und Essigsäure vermischt und ihn einige Zeit sich selbst überlässt, sehr bedeutend verbessert wird, dadurch, dass sich das Oel, welches eigentlich eine Alkoholart ist, in eine Aetherart, nämlich in essigsaures Amyloxyd verwandelt, welches einen angenehmen Geruch nach reifen Früchten hat.

In Essigfabriken, worin zu der Schnellessigfabrikation roher Kartoffelbranntwein angewandt wird, hat er einen deutlichen Geruch nach Valeriansäure bemerkt.

*) Jahrb. f. pract. Pharm. VII, 93.

nck*) glaubt, aus Kartoffelfuselöl,
nd festem Kalihydrat ein ähnliches
Kali und Amyloxyd mit Kohlen-
racht zu haben, wie wir schon
ahresb. 1844, S. 677) und Aethyl-
s Kalipulver wird gelb und quillt
n Volum an, und aus der ab-
keit krystallisirt beim freiwil-
ine kleine Portion von dem
strohgelben Nadeln aus. Ist
mmengesetzt, wie die ange-
es aus $\dot{K}\ddot{C} + C^{10}H^{22}O\ddot{C}$.
Wasser, weniger leicht in
lfuselöl. Weitere Unter-
unft mitgetheilt werden.
Essigmutter untersucht,
nde, gelatinöse Masse,
Essig verwandelt. Mul-
immelpflanze, welche
oder Agardh's Hy-
ür kugelförmige Spo-
nden. Auf Lösch-
ngetrocknet, bildet
ut, welche geruch-
welcher siedendes
lösen. Sie lässt
zurück und gibt
saure Flüssig-
h nach Ammo-

elles lettres de

Scheikundige

niak entwickelt. Schwefelsäure greift sie bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht an, aber sie färbt sich dadurch roth und nachher schwarz, worauf sie dieselbe in der Wärme zersetzt. Salpetersäure färbt sich damit gelb und löst sie in der Wärme schwierig auf.

Er hat drei verschiedene Proben davon untersucht. Eine derselben hatte sich auf einem Essig gebildet worin Weinbeeren, und zwei auf einem Essig, worin Gurken aufbewahrt wurden.

Folgende sind die Resultate seiner Analysen (C = 75,12):

	1.	2.	3.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	46,158	46,299	46,414	136	46,151
Wasserstoff	6,510	6,520	6,500	230	6,483
Stickstoff .	—	—	3,870	10	3,999
Sauerstoff .	—	—	42,740	96	43,867.

Das rationelle Resultat davon wird:

1 Atom Protein . . . . . . $= 40C + 62H + 10N + 12O$
4 At. Cellulose, $C^{24}H^{42}O^{21} + 4 = 96C + 168H + 84O.$
$= 136C + 230H + 10N + 96O.$

Die Essigmutter bildet sich auch in gewöhnlichem Essig, aus welchem organischen Material er auch bereitet worden ist, aber niemals in Holzessig. Das Protein kommt von dem in der sauer gewordenen Flüssigkeit aufgelösten proteinartigen Körper, oder dem Ferment, und die Essigsäure verwandelt sich in Cellulose auf die Weise, dass

6 Atome $C^4H^6O^3 = 24C + 36H + 18O$
3 Atome Wasser $= 6H + 3O$ aufnehmen, und damit
1 Atom Cellulose $= 24C + 42H + 21O$

bilden, wodurch also die Essigsäure in dem Maasse zerstört wird, als sich die Essigmutter bildet.

Die Richtigkeit der hier angeführten Zusammensetzung hat Mulder ausserdem auf die Weise controlirt, dass es ihm glückte, sowohl durch Kochen mit Kalihydrat, als auch mit concentrirter Essigsäure das Protein auszuziehen mit Zurücklassung der Cellulose. Das Protein wurde durch Blutlaugensalz aus der Lösung in Essigsäure niedergeschlagen.

Buttersäure, gebildet durch Gährung des Zuckers.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1843, S. 229, dass Nöllner durch Gährung von Producten von Weinhefe eine Säure hervorgebracht hat, welche als ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure erkannt wurde.

Pelouze*) und Gélis haben nun gezeigt, dass die Buttersäure direct durch saure Gährung des Zuckers bereitet und in beliebig grossen Quantitäten erhalten werden kann. Zu einer Lösung von Zucker, welche 10 Grade am Zuckermesser zeigt, setzt man ein wenig Casein und so viel Kreide, dass diese alle sich bildende Buttersäure sättigen kann, und lässt dieses Gemisch bei einer Temperatur von + 25° bis + 30° in einer verschlossenen Flasche mit Ableitungsrohr für die Gase stehen. Die Masse durchläuft eine Reihe von verschiedenen Veränderungen. Die zuerst eintretende schleimige Gährung geht in die Milchsäure-Gährung über, und diese wiederum in die Buttersäure-Gährung. Nicht selten beginnt die eine davon, ehe die andere beendigt ist. Die Gasentwickelung nimmt fortwährend zu; allmälig mengt sich Wasserstoffgas dem Kohlensäuregas ein und die Entwickelung von Wasserstoffgas weist

*) Ann. d. Chem. u. Pharmac. XLVII, 241.

das Eintreten der Buttersäure-Bildung aus. Ist diese im vollen Gange, so beträgt das Wasserstoffgas $\frac{1}{8}$ von dem sich entwickelnden Kohlensäuregase. Wenn sich dann zuletzt nach einigen Wochen kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, so ist die Operation beendigt, und die Lösung enthält, so zu sagen, nichts anderes als buttersaure Kalkerde.

Ich bemerke hierbei, dass, wenn die Milchsäure-Gährung der Buttersäure-Gährung vorangeht, es scheinen will, als wäre es hauptsächlich die milchsaure Kalkerde, welche zu buttersaurer Kalkerde gährt. Dies stimmt in so fern mit den oben angeführten Versuchen von Nöllner überein, als derselbe das Gemenge von Essigsäure und Buttersäure hauptsächlich durch Gährung der weinsauren Kalkerde bekam. Eine Frage, welche durch Pelouze's und Gélis's Versuche nicht beantwortet wird, besteht darin, ob der Zusatz von kohlensaurer Kalkerde eine nothwendige Bedingung für die Bildung der Buttersäure ist, oder ob er nur als Mittel zur Sättigung einer Säure wirkt, deren zunehmende Quantität das Fortschreiten der sauren Gährung verhindern könnte? Zu diesem letzteren Zweck scheinen sie die Kreide zugesetzt zu haben; aber offenbar ist es, dass sie auch einen wesentlicheren Einfluss gehabt haben kann, und es verdiente wohl, einen ähnlich beschaffenen Gährungsprocess mit einer Lösung von milchsaurem Kalk und Casein zu untersuchen.

Diese Gährung gelingt weit sicherer im Grossen, als im Kleinen, und sie wurde mit solchen Quantitäten ausgeführt, dass sie jedes Mal 20 bis 25 Kilogrammen buttersauren Kalk erhielten.

Die Buttersäure wurde auf folgende Weise abgeschieden und gereinigt: 1 Kilogramm buttersaurer Kalk wurde mit 3 bis 4 Kilogrammen Wasser und 300 bis 400 Grammen roher Salzsäure übergossen, und von dieser sauren Flüssigkeit 1 Kilogramm abdestillirt. In dem Destillate wurde geschmolzenes Chlorcalcium aufgelöst, wodurch das Salz Wasser, Salzsäure und ein wenig Essigsäure aufnahm, während die Buttersäure oben auf schwamm. Sie wurde dann abgegossen und in einer tubulirten Retorte mit einem eingesetzten Thermometer destillirt. Dabei fängt man besonders auf, was übergeht, bis der Siedepunkt auf $+ 164^0$ gestiegen ist, indem dies mit Wasser vermischte Buttersäure ist. Das was darauf übergeht, ist Buttersäure, und behält den Siedepunkt so gut wie unverändert. Man beendigt die Destillation, wenn nur noch sehr wenig zurück ist, was dann gefärbt ist und aus Buttersäure besteht, verunreinigt durch Chlorcalcium und buttersaure Kalkerde.

Das Destillat, erhitzt bis zum Sieden, wobei ein wenig Salzsäure wegging, und dann rectificirt, war vollkommen rein.

Alle Vergleichungen dieser Säure und ihrer Salze mit Buttersäure aus Butter und deren Salzen wiesen mit völliger Zuverlässigkeit aus, dass sie dieselbe Säure ist.

Die Zusammensetzung der Buttersäure ist verschieden angegeben worden. Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 657 an, dass Bromeis, und S. 669, dass de Jongh diese Säure aus $C^8H^{12}O^3 + \dot{H}$ zusammengesetzt gefunden haben. Dessen ungeachtet erklären Pelouze und Gélis,

dass diese Formel 2 Atome Wasserstoff zu wenig aufnimmt, und dass sie durch wiederholte Versuche, sowohl bei der Analyse der Säure als auch ihrer Salze, ihre Zusammensetzung $= C^8H^{14}O^3 + \dot{H}$ gefunden hätten (S. ferner die flüchtigen Säuren in der Thierchemie).

Die Entstehung der Buttersäure aus dem Zucker wird sehr einfach erklärt: 1 Atom Rohrzucker $= C^{12}H^{22}O^{11}$ und 3 Atome Wasser, oder 1 Atom Traubenzucker $= C^{12}H^{28}O^{14}$ werden verwandelt in

1 At. wasserhaltige Buttersäure	=	$8C + 16H + 4O$
4 Atome Kohlensäure . .	=	$4C \quad\quad 8O$
2 Atome Wasser . . .	=	$4H + 2O$
8 Atome Wasserstoffgas .	=	$8H$
		$= 12C + 28H + 14O.$

Dies ist allerdings das Endresultat, aber da die Bildung der Milchsäure vorangeht, und diese Säure im wasserhaltigen Zustande $= C^6H^{10}O^5 + \dot{H}$ ist, so machen 2 Atome wasserhaltiger Milchsäure und 4 Atome Wasser ebenfalls $C^{12}H^{28}O^{14}$ aus, und man kann sagen, dass 2 Atome wasserhaltiger Milchsäure gerade auf in 1 Atom Buttersäure, 4 Atome Kohlensäure und 8 Atome Wasserstoff getheilt werden.

Da sie die Buttersäure in grösserer Menge hatten, als vor ihnen irgend ein Anderer, so haben sie eine Beschreibung derselben mitgetheilt, deren Hauptmomente im Folgenden enthalten sind.

Die *Buttersäure* ist eine farblose, klare, höchst dünnflüssige Flüssigkeit, welche gleichzeitig nach ranziger Butter und concentrirter Essigsäure riecht, und welche brennend sauer schmeckt. Sie zieht Blasen auf der Haut, gleichwie Essigsäure. Ihr specif. Gewicht ist 0,963 bei + 15°. Sie kann

nicht bei + 20° in feste Form gebracht werden. Ihr Siedepunkt ist + 164°, und ihr Gas ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Die Buttersäure mischt sich mit Schwefelsäure, ohne dass sie zersetzt wird. Ein guter Theil davon kann von der Schwefelsäure unverändert abdestillirt werden, aber etwas wird dadurch zerstört. Sie absorbirt Chlor mit Lebhaftigkeit und verwandelt sich dadurch unter Entwickelung von Salzsäuregas in Krystalle von Oxalsäure und in eine flüssige noch nicht beschriebene Säure. Jod löst sich darin auf, und eine in der Wärme gesättigte Lösung setzt Jod beim Erkalten in Krystallen ab. Das Jod bewirkt jedoch eine geringe Veränderung darin, indem sich ein wenig Jodwasserstoff bildet.

Buttersaure Baryterde enthält 4 Atome Krystallwasser (de Jongh, Jahresb. 1844, S. 669, gibt nur 1 Atom an). Sie schmilzt unter + 100°, ohne an Gewicht zu verlieren, und erstarrt klar wie Glas. Sie rotirt während des Auflösens auf der Oberfläche des Wassers.

Das *Kalksalz* hat die Eigenthümlichkeit, dass es, wenn seine in der Kälte gesättigte Auflösung bis zum Sieden erhitzt wird, sich grösstentheils in durchsichtigen Prismen wieder abscheidet. Diese Eigenschaft bemerkte schon Chevreul bei dem Kalksalze der aus Butter bereiteten Säure.

Das *Talkerdesalz* krystallisirt in farblosen, glimmerähnlichen Blättern, die der Borsäure ähnlich sind. Es enthält 5 Atome Wasser, welche in der Wärme leicht weggehen.

Das *Bleioxydsalz* schlägt sich neutral nieder in Gestalt einer dicken Flüssigkeit, wenn man

Buttersäure mit einer Bleizuckerlösung vermischt, und es kann leicht durch Abgiessen abgewaschen werden. Es erhält sich lange Zeit flüssig. Bei + 130° wird es wasserfrei.

Das *Kupferoxydsalz* fällt blaugrün nieder, und krystallisirt aus einer im Sieden gemachten Auflösung im Wasser. Die Krystalle sind das neutrale Salz mit 2 Atomen Wasser, von denen das eine in der Wärme weggeht und das zweite erst, wenn das Salz zersetzt wird.

Die *Salze von Quecksilberoxydul und Silberoxyd* sind weiss, blättrig und gleichen im Ansehen vollkommen den essigsauren.

Buttersaures Aethyloxyd wird mit der grössten Leichtigkeit erhalten. Man löst 2 Theile Buttersäure in 2 Th. Alkohol auf, und setzt 1 Th. concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen nach einander hinzu. Das Gemisch erwärmt sich und die Flüssigkeit theilt sich in buttersaures Aethyloxyd, welches oben auf schwimmt, und in Schwefelsäure, Wasser und Alkohol, welche die untere Schicht ausmachen. Man kann die Lösung in Alkohol vorher mit einer gleichen Gewichtsmenge Wasser vermischen, und dies verhindert die Bildung des buttersauren Aethyloxyds nicht, indem sie eben so gut stattfindet. Der Aether wird mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Er ist farblos, dünnflüssig, riecht angenehm nach Ananas *), ist leicht

*) Da der von E. Simon hervorgebrachte Buttersäure-Aether unangenehm nach altem Käse roch, so hat dieser Geruch, aller Wahrscheinlichkeit nach, seinen Grund in einem nicht abgeschiedenen, riechenden Körper von veränderten Casein.

entzündlich, wenig löslich in Wasser, aber leicht auflöslich in Wein- und Holzalkohol nach allen Verhältnissen. Sein Siedepunkt ist + 110°, und sein Gas hat 4,04 specif. Gewicht, was ausweist, dass 1 Atom 4 Volumen in Gasformen entspricht.

Es wird im Sieden schwierig durch Alkali zersetzt, wobei es Alkohol und buttersaures Alkali gibt.

Buttersaures Methyloxyd wird auf dieselbe Weise und eben so leicht erhalten. Es ist farblos, dünnflüssig, von eigenthümlichem Geruch, der an Holzalkohol erinnert, entzündlich, fast unlöslich in Wasser, aber nach allen Verhältnissen in Wein- und Holzalkohol auflöslich. Sein Siedepunkt ist + 102° und sein Gas hat 3,52 specif. Gewicht. 4 Volumen entsprechen 1 Atom.

Buttersaures Lipyloxyd, künstlich gemachtes Butyrin, wird erhalten, wenn man ein Gemisch von Buttersäure und Glycerin entweder mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und erwärmt, oder wenn man Salzsäuregas von dem Gemische absorbiren lässt. Beim Vermischen mit Wasser scheidet sich dann das buttersaure Lipyloxyd, oder das Butyrin in Gestalt eines gelben Oels ab. Wird dieses mit einer Basis verseift, so erhält man wieder Glycerin und ein buttersaures Salz.

Dies ist das erste Beispiel von einer künstlich hervorgebrachten Verbindung des Lipyloxyds mit einer Säure. Ich hoffe, dass es in Zukunft nicht das einzige bleiben wird. Wir haben im vorhergehenden Jahresberichte, S. 402, gesehen, dass dass sich das Glycerin durch seine Bildung wie ein Alkohol verhält, hier hat es sich so ausgewiesen, dass es, in Uebereinstimmung mit einem

solchen, auch in Lipyloxyd und Wasser zersetzt werden kann. Es bleibt noch übrig, die Körper aufzufinden, welche am besten die Katalyse hervorbringen, in welcher Beziehung vorzugsweise das Chlorzink versucht zu werden verdiente, indem dies weniger auf die Zusammensetzung der Säuren einwirkt, wie die concentrirte Schwefelsäure. Man kann jetzt die von Chevreul schon bei seinen ersten Untersuchungen über die Zusammensetzung der fetten Säuren ausgesprochene Meinung, dass sie nämlich den Aetherarten analog seien, als völlig bewiesen ansehen.

Producte der Fäulniss. Organische Bestandtheile der Ackererde und deren Entstehung.

Mulder*) hat eine Fortsetzung seiner wichtigen Untersuchungen über die Beschaffenheit der organischen Ueberreste, welche in der sogenannten Dammerde vorkommen, und über welche ich schon im Jahresberichte 1842, S. 443, Mittheilungen machte, bekannt gemacht. Diese Arbeit beschäftigt sich mit mehreren organischen Ueberresten, welche in cultivirter Erde vorkommen, und welche bei den vorigen Untersuchungen nicht berührt wurden, vorzüglich mit der Quellsäure und mit der Quellsatzsäure, so wie mit der Beschaffenheit der Verwandlung, welche die allgemeinen Bestandtheile des Pflanzenreichs erleiden, um sie hervorzubringen.

Mulder hat darin offen die Ansicht ausgesprochen, dass diese Körper in Gestalt von Salzen durch die Wurzeln von den Pflanzen aufgenommen und dass sie in den Pflanzen zu Bestandtheilen von diesen metamorphosirt werden, so dass sie also wesentlich zur Ernährung der Pflanzen beitragen. Er bestreitet Liebig's Ansichten in dieser Beziehung, welcher glaubt, dass sie

nur in dem Maasse den Pflanzen nützlich werden, als sie sich in Kohlensäure und in Ammoniak verwandeln, welche seiner Meinung nach in Verbindung mit Wasser die einzigen Stoffe sind, welche den Pflanzen zu ihrer Ernährung dienen. Er hat Liebig's Angabe über die Art, wie die Pflanzen mit dem für ihr Fortkommen erforderlichen Stickstoff versehen werden, in eine besondere Beurtheilung gezogen und gezeigt, dass sie nicht gegründet ist. Dieses chemische Problem ist von so grosser Wichtigkeit, dass ich glaube hier angeben zu müssen, was Liebig darüber anführt, mit Mulder's Gegengründen.

Liebig*) hat erklärt, dass einem ungedüngten Boden aller der Stickstoff, welchen die darauf wachsenden Pflanzen bedürfen, in Gestalt von Ammoniak aus dem Luftkreise mitgetheilt werde, und er zeigt dies durch eine Berechnung. Nach ihm enthalten 487 Cubiemeter atmosphärischer Luft bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck ungefähr 767 Grammen Wasser in Gasform. Dies ist eine Verrechnung und muss heissen 7723,8 Grammen, oder 10 Mal mehr. Nach 767 Gr. können also 20,800 Cubicfuss mit Feuchtigkeit gesättigter Luft 1 ℔ Wasser abgeben. Mit diesem Pfund Wasser müsste der ganze Ammoniakgehalt der Luft, in dem Wasser aufgelöst, herabfallen. Liebig nimmt an, dass in dieser Luftmasse $\frac{1}{4}$ Gran Ammoniak enthalten ist. Wiewohl diese Quantität von Ammoniak in dem Wasser für unsere Prüfungen wenig bemerkbar wäre, so sei sie doch weit mehr als hinreichend, um die

*) Traité de Chimie organique, T. I. Introduction, p. CI.

Pflanzen mit ihrem Bedarf an Stickstoff zu versehen: denn nach Regenmenge-Berechnungen fallen nach einer Mittelzahl 2½ Mill. Pfund Wasser jedes Jahr auf eine Erdfläche von 2,500 Quadratmeter, und da jedes Pfund von diesem Wasser ¼ Gran Ammoniak enthält, so hat die Erde 80 Pfund Ammoniak aufgenommen, welche 65 Pfund Stickstoff enthalten, der weit den Stickstoffgehalt übersteigt, welchen sich die Pflanzen auf dieser Erdfläche anzueignen bedürfen.

Mulder sagt dagegen: der Satz, dass jedes aus der Luft herabfallende Pfund Wasser ¼ Gran Ammoniak enthalte, ist nichts anderes als eine willkührliche Annahme. So weit man aus Liebig's Angaben schliessen kann, hat er niemals untersucht, *wie viel* Ammoniak das Regenwasser enthält. (¼ Gran auf das Pfund ist weit entfernt zu klein zu sein, um bestimmt werden zu können. Aus 4 Pfund Regenwasser würde man durch Vermischung mit Salzsäure und Platinchlorid 13 Gran Platinsalmiak erhalten. Daraus ergibt es sich, dass man bei $\frac{1}{32}$ Gran auf's Pfund von 4 Pfund Wasser 3¼ Gran erhalten würde.) Er hat nicht mehr dargelegt, als dass "in dem Laboratorium zu Giessen ein Ammoniakgehalt in dem Regenwasser ausser allem Zweifel gesetzt worden ist, ein Bestandtheil, um dessen Aufsuchung Niemand vor ihm sich bekümmert hat." Mit demselben Grunde und mit grösserer Wahrscheinlichkeit kann man annehmen, dass das Regenwasser weniger enthält, z. B. $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{32}$ Gran u. s. w. Dann vermindert sich die auf 2500 C. Meter Erdfläche herabfallende Quantität von Ammoniak auf 40, 20, 10 Pfund fürs Jahr. Alles

beruht darauf zu wissen, *wie viel* herabfällt, und so lange dies nicht durch genaue Versuche ausgemittelt worden ist, ist und bleibt jede Berechnung darüber grundlos.

Liebig's Behauptung hat ausserdem noch einen anderen Grundfehler, welcher darin besteht, dass er den Ammoniakgehalt in allem dem Wasser, welches in Gestalt von Regen herabfällt, gleich gross berechnet. Wäre der Ammoniakgehalt des Luftkreises wirklich so gross, wie er angenommen hat, so könnte nur das erste Pfund Wasser, welches aus 20,800 Cub. Fuss Luft herabfällt, diese Quantität von $\frac{1}{4}$ Gran Ammoniak auf's Pfund enthalten, und bei einem mehrstündigen tagelangen oder wochenlangen Regen kann das, was nachher herabfällt, nichts mehr enthalten. Mit der Annahme, dass die Hypothese, worauf er die Berechnung gründet, dass nämlich 20,800 Cub. Fuss Luft $\frac{1}{4}$ Gran Ammoniak enthalten und 1 ℔ Wasser geben, folgt doch daraus nicht, dass alle das Wasser, welches im Verlauf eines Jahrs auf die Erde herabfällt, gleich viel enthält. Aber nehmen wir an, dass bei einem eintretenden Regen alles das Wasser, welches in der ersten Viertelstunde herabfällt, wirklich $\frac{1}{4}$ Gran Ammoniak auf's Pfund enthielte, was Jeder als viele Male mehr Ammoniak erkennen wird, wie die Hypothese, von der wir ausgehen, als in der Luft, woraus es niederfällt, enthalten voraussetzt, so kann wohl der Regen der zweiten Viertelstunde kein $\frac{1}{32}$, der der dritten kein $\frac{1}{256}$ Gran enthalten, und das Wasser was darauf bei einem 6, 12, 24 Stunden und darüber anhaltenden Regen herabfällt, kann kein Ammoniak mehr enthalten. Es lässt sich dadurch beweisen,

dass, mit Voraussetzung des Ammoniaksgehalts in der Luft, welchen Liebig vermuthungsweise angenommen hat, anstatt 80 ℔ Ammoniak, kaum $\frac{1}{1000}$ ℔ Ammoniak der angeführten Erdfläche zugeführt werden kann. Legen wir dann hierzu, dass der grösste Theil von dem Wasser, welches auf die Erde herabfällt, abfliesst und sich gleich darauf in Bächen, Flüssen und Seen ansammelt, also der Regen wohl das Ammoniak aus der Luft rein auswaschen kann, von diesem aber nur der geringste Theil in der Erde zurückbleiben würde. Legen wir ferner hinzu, dass im nördlichen Europa während mehrerer Monate der berechnete Niederschlag in Gestalt von Schnee, von dem man nicht weiss, ob er ebenfalls ammoniakhaltig ist, auf die gefrorene Erde herabfällt und im Frühjahr davon abfliesst, ohne in die gefrorene Erde einzudringen, so zeigt es sich leicht, dass die von Liebig bezeichnete Quelle für den Stickstoffgehalt der Pflanzen auf ungedüngtem Boden *eine reine Verrechnung* ist.

Nach einer Beurtheilung der Untersuchungen über die organischen Bestandtheile in der Ackererde von Hermann (Jahresb. 1843, S. 490), von denen er mit allem Rechte die Ansicht hat, dass sie zu unrichtigen Resultaten geführt haben, kommt er zum Studium der organischen Bestandtheile in der Ackererde. Diese sind: Ulmin und Humin, welche wegen ihrer Unlöslichkeit nicht genauer untersucht werden können, wenn sie in der Dammerde vorkommen, weil sie darin mit so vielen, noch nicht verwesten Pflanzentheilen, z. B. Wurzelfasern, u. s. w. gemengt vorkommen; Ulminsäure, Huminsäure, ein saurer Körper, wel-

chen er bei seinen früheren Versuchen aus Gartenerde auszog (am angef. O. S. 459), und welchem er keinen besonderen Namen gab, den er aber jetzt *Geinsäure* nennt; und Quellsatzsäure und Quellsäure. Diese 7 Körper betrachtet er als die wesentlichen humusartigen Bestandtheile in der Dammerde, welche nicht erst kürzlich gedüngt worden ist. Er erklärt, dass sich eine vor kürzerer Zeit gedüngte Erde nicht zu dieser Art von Untersuchungen eigne, weil sie theils unzerstörte und theils noch im Zerstörungsprocess begriffene organische Körper enthalte, die nach einer verschiedenen Zeit, wo die Düngung geschah, sehr variirend gefunden werden können, und dadurch die Resultate der Untersuchung so verwickeln, dass keine sichere Erforschung möglich wird.

Von den angeführten 7 Körpern enthält seine frühere Abhandlung 5, nämlich Ulmin und Ulminsäure, Humin und Huminsäure, und Geinsäure. Er hat darin gezeigt, dass Ulmin mit wasserhaltiger Ulminsäure, und Humin mit Huminsäure isomerisch sind.

Die Ulminsäure ist = $C^{40}H^{24}O^{12}$
— Huminsäure — = $C^{40}H^{28}O^{12}$
— Geinsäure — = $C^{40}H^{24}O^{14}$.

Durch Verlust von 4 Atomen Wasserstoff verwandelt sich die Huminsäure in Ulminsäure, und durch Hinzufügung von 2 Atomen Sauerstoff geht die letztere in Geinsäure über.

Er bemerkt, dass sich alle in der vorigen Abhandlung mitgetheilten Formeln in diese drei auflösen, wenn man annimmt, dass der Stickstoff, welchen sie angeben, Ammoniumoxyd gewesen ist, und dass dieses gegen 1 oder mehrer Atome

Wasser ausgewechselt werden kann. Er zeigt, dass diese Körper ein Genus von allgemeinen mit einander übereinstimmenden generischen Eigenschaften ausmachen, gleichwie dies bei den Zuckerarten der Fall ist, welche, ungeachtet der allgemeinen Uebereinstimmung in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften, doch nicht identisch sind.

Zu diesen kommen nun die beiden anderen, welche niemals in einer Dammerde fehlen, nämlich Quellsatzsäure und Quellsäure, deren analytische Untersuchung einen der Hauptgegenstände dieser Abhandlung ausmachen. Um zu zeigen, wie diese aus der Erde erhalten werden, theilt er eine Untersuchung von drei Arten cultivirter Erde holländischen Ursprungs mit.

Er fand, dass siedendes Wasser aus 100 Gr. davon im lufttrockenen Zustande von A. 0,424 Gr., von B. 2,771 und von C. 1,540 Gr. auszog. Diese Rückstände hatten eine leichte braune Farbe; sie waren ausserdem neutral und salzähnlich. Alkohol löste daraus, ohne sich zu färben, Chlorüre von Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Ammonium, von dem letzteren nur eine Spur, so wie auch ameisensaure Salze von diesen Basen auf. Das in Alkohol Unlösliche waren Salze von Kali, Natron, Kalk und Thonerde, mit Schwefelsäure, Quellsäure, Quellsatzsäure und Huminsäure. Durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure gab dieser in Alkohol unlösliche Rückstand ausserdem noch unverkennbare Spuren von Ameisensäure und Essigsäure.

Die mit Wasser ausgekochte Erde wurde darauf mit einer Lösung von kohlensaurem Natron ausgekocht. Diese Lösung wurde mit dem Wasch-

wasser vermischt und mit Schwefelsäure versetzt, so lange sich dadurch Huminsäure niederschlug. Was das letzte Waschwasser von dieser auflöste, wurde durch hinzugesetzte Schwefelsäure wieder ausgefällt, der übrigen beigefügt und bei + 100° getrocknet. A. gab 4,249 Gr., B. = 5,289 Gr. und C. = 8,669 Gr.

Die abfiltrirte saure Flüssigkeit enthielt nur Quellsäure und Quellsatzsäure. Sie wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt, mit Essigsäure schwach sauer gemacht und durch essigsaures Kupferoxyd gefällt, indem dieses im Ueberschuss hinzugesetzt wurde. Der Niederschlag von quellsatzsaurem Kupferoxyd wurde auf ein Filtrum genommen, gewaschen und getrocknet. A. gab 1,865 Gr., B. = 1,228 Gr. und C. = 0,701.

Die durchgegangene Flüssigkeit, welche jetzt sauer war und essigsaures Kupferoxyd im Ueberschuss erhielt, wurde mit kohlensaurem Ammoniumoxyd in der Quantität vermischt, dass ausser quellsaurem Kupferoxyd auch ein wenig kohlensaures Kupferoxyd niederfiel, ohne dass die ganze Quantität von dem zugesetzten Kupferoxydsalze niedergeschlagen wurde. Ohne diesen kleinen Ueberschuss an kohlensaurem Ammoniumoxyd ist man nicht sicher, dass der ganze Quellsäuregehalt niedergeschlagen worden ist. Der gewaschene Niederschlag wurde dann in Essigsäure aufgelöst und aus dieser Lösung das quellsaure Kupferoxyd durch Alkohol ausgefüllt, dann gewaschen, getrocknet und gewogen: A. gab 0,774 Gr., B. = 1,901, und C. = 1,260.

Mulder bemerkt, dass man, ohne einen grossen Fehler zu begehen, annehmen kann, dass

quellsatzsaures und quellsaures Kupferoxyd die Hälfte ihres Gewichts Säure enthalten.

Das aus diesen, von einander ziemlich verschiedenen Erdproben durch Wasser und durch kohlensaures Natron Ausgezogene war also ganz dasselbe und nur ein wenig in der Quantität variirend, und Mulder schliesst daraus, dass diese Körper als allgemeine Bestandtheile der cultivirten Erde angesehen werden können.

Die *Quellsatzsäure* ist in dem so erhaltenen Kupferoxydsalze nicht rein, wenigstens kann man nicht darauf rechnen, dass sie es sei. Denn wenn die Erde phosphorsaure Erden oder Kieselsäure in dem Zustande enthielt, worin sie von dem kohlensauren Natron aufgelöst wird, so schlägt sich gleichzeitig auch phosphorsaures oder kieselsaures Kupferoxyd nieder. Glücklicherweise verhindern sie nicht die Bestimmung des Quellsatzsäure-Gehalts in dem Salze, weil sie beim Verbrennen des Salzes mit dem Kupferoxyde verbunden zurückbleiben. Um den Wassergehalt aus dem Salze auszutreiben, muss es bei $+ 140^{0}$ erhalten werden, bis es nichts mehr am Gewicht verliert.

Die Zusammensetzung der Quellsatzsäure war schwierig zu bestimmen. Das so getrocknete Kupfersalz wurde zur Verbrennungsanalyse angewandt, und gab bei 3 Versuchen, berechnet nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs = 76,44:

	1.	2.	3.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	51,89	51,46	50,83	48	51,66
Wasserstoff	3,75	3,79	4,16	43	3,78
Stickstoff .	3,37		4,09	3	3,74
Sauerstoff .	40,99		40,92	29	40,82.

Hier finden wir Hermann's ungerade Atom-

'il für den Stickstoff wieder, die zwar durch
'doppelung der Atome vermieden werden könnte,
58 Atome Sauerstoff in 1 Atom von einem
'mengesetzten Atom der ersten Ordnung ha-
'ine Wahrscheinlichkeit.

quellsatzsaure Kupferoxydsalz aus einer
Erdprobe gab folgende Resultate:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
nstoff	48,37	48	49,24
-stoff	3,90	47	3,94
ff .	1,11	1	1,19
f .	46,62	31	45,63.

derlichkeit in dem Stickstoffgehalte
er Stickstoff zufällig ist und also
nensetzung angehört. Derselbe
nders darin enthalten sein als
noniumoxyd, und die Säure
ng haben, diese Basis fest-
on bei der Ulminsäure und
worden ist; sie muss wie
Ammoniumoxyd mit ande-
erschiedenen Verhältnis-
om Ammoniumoxydsalz
en von dem Salz der
man sie durch eine
ellsatzsaures Ammo-
1 Atom von dem
mehreren Atomen
. Werden diese
vorfen, so zei-
hlenstoff-Ato-
an Stickstoff,
ff, und sie
r, in wel-

che Hermann mit allen seinen Quellsäuren und Ackersäuren verfiel. Durch Sättigung der verschiedenen stickstoffhaltigen Quellsatzsäuren mit Ammoniak stellte es sich heraus, dass sie alle dasselbe Salz geben, und dieses Salz hatte Mulder früher gehabt und analysirt, aber er hatte nicht erkannt, was es war, sondern er nannte es damals huminsalpetersaures Ammoniak (Nitrohumat von Ammoniak), Jahresb. 1842, S. 464. Da es aus vor ihm angestellten Versuchen bekannt war, dass Quellsäure und Quellsatzsäure aus Humin durch Salpetersäure hervorgebracht werden, so wurde es nun klar, dass diese Huminsalpetersäure wohl nichts anderes sein konnte, als ein solches saures quellsatzsaures Ammoniumoxyd. Er bereitete sie daher von Neuem aus Huminsäure, welche aus Zucker dargestellt worden war, mit Salpetersäure, analysirte sie und fand sie zusammengesetzt aus (C = 76,44):

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	55,14	48	55,10
Wasserstoff	3,33	34	3,19
Stickstoff .	2,98	2	2,66
Sauerstoff .	38,55	26	39,05.

Ist der Stickstoff darin Ammoniumoxyd, so ist die danach berechnete rationelle Formel $= \dot{N}H^4 C^{48}H^{24}O^{24} + \dot{H}$. Dies zeigte sich ferner bei der Sättigung dieses sauren Körpers mit Ammoniak, wodurch ein quellsatzsaures Ammoniaksalz erhalten wurde, welches nach dem Trocknen bei +120° durch Verbrennung analysirt wurde und zusammengesetzt war aus $3\dot{N}H^4 + C^{48}H^{24}O^{24}$, und welches kein Wasser enthielt. Daraus folgte also deutlich,

dass die Zusammensetzung der wasserfreien Quellsatzsäure $= C^{48} H^{24} O^{24}$ ist.

Damit aber das Urtheil nicht bloss auf diesen Versuchen beruhe, so löste er die ammoniakhaltige Quellsatzsäure in einer Lauge von kaustischem Kali auf, wobei eine Entwickelung von Ammoniak ganz deutlich war, kochte die Lösung und verdunstete sie in der Wärme bis zur Trockne, löste das Salz wieder in Wasser auf, sättigte den Ueberschuss an Alkali mit Schwefelsäure und fällte daraus quellsatzsaures Kupferoxyd durch essigsaures Kupferoxyd. Das Salz wurde bei $+ 140^0$ getrocknet und durch Verbrennung analysirt, wobei es zusammengesetzt gefunden wurde aus $4\dot{C}u + C^{48} H^{24} O^{24} + \dot{H}$. Aus diesem Salz erhielt er nachher durch Schwefelwasserstoff eine wasserhaltige Säure, welche bei der Analyse aus $C^{48} H^{24} O^{24} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden wurde.

Mulder berechnet die Zahl $C^{48} H^{24} O^{24}$ für das Atom der wasserfreien Quellsatzsäure, welches dann $= 6155,52$ wiegt. Ich fand es bei einem von meinen Versuchen $= 1642$, welches $\times 4 = 6568$ ist. Sie besteht dann in 100 Theilen, wenn $C = 75,12$ ist, aus

Kohlenstoff . . .	58,578
Wasserstoff . . .	2,432
Sauerstoff	38,990.

In Betreff ihrer Sättigungscapacität führt Mulder folgende von ihm untersuchte Verbindungen an, in welchen die Formel $C^{48} H^{24} O^{24}$ durch $\bar{K}s$ ausgedrückt wird, nämlich:

$$2\bar{K}s + \dot{N}H^4 + 18\dot{H}$$
$$3\bar{K}s + 2\dot{N}N^4 + 8\dot{H}.$$
$$\bar{K}s + 3\dot{N}H^3$$
$$\bar{K}s + \dot{N}H^4 + \dot{H}.$$
$$\bar{K}s + 4\dot{C}u + \dot{H}.$$
$$\bar{K}s + \dot{N}H^4 + 4\dot{P}b + \dot{H}.$$

Aus den beiden letzten Formeln schliesst er, dass $C^{48}H^{24}O^{24}$ fünf Atome Basis sättigen kann, und dass also in der Erde ein quellsaures Salz vorkommen kann, worin alle 5 Basen verschiedene wären, z. B. Kali, Natron, Ammoniak, Kalkerde und Talkerde, oder an der Stelle von einer derselben Eisenoxydul. Weiter unten komme ich auf diesen Gegenstand wieder zurück.

Mulder hat die Bemerkung hinzugefügt, dass Stass' Phloretinsäure, hervorgebracht aus Phloretin durch Salpetersäure (Jahresb. 1840, S. 536), nichts anderes ist, als saures quellsatzsaures Ammoniak $= \dot{N}H^4 + C^{48}H^{24}O^{24} + \dot{H}$.

Quellsäure. Das quellsaure Kupferoxyd, welches bei der Analyse der Ackererde erhalten wurde, ist selten oder niemals frei von Phosphorsäure; aber da diese Säure beim Verbrennen dieses Salzes mit dem Kupferoxyd verbunden zurückbleibt, so hat doch das dabei erhaltene Salz zur Analyse der darin erhaltenen Quellsäure angewandt werden können.

Die Quellsäure gab in Rücksicht auf den variirenden Gehalt an Stickstoff dasselbe Resultat, wie die Quellsatzsäure. Aus einer von den untersuchten Erden analysirt gab sie ($C = 76,44$):

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	44,98	24	45,59
Wasserstoff	5,50	34	5,27
Stickstoff .	3,88	2	4,41
Sauerstoff .	45,64	18	44,73.

Aus einer andern Erde:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	45,77	24	45,53
Wasserstoff	5,35	31	5,11
Stickstoff .	1,94	1	2,20
Sauerstoff .	46,94	18	47,16.

Vergleicht man diese Atomzahlen, so zeigt es sich, dass in der letzten Verbindung 1 Atom Stickstoff und 3 Atome Wasserstoff fehlen, und folglich ist der fehlende Stickstoff wirklich Ammoniak gewesen, welches die letztere Probe weniger enthalten hat, als die erstere. Da es hieraus ziemlich klar wird, dass der Stickstoffgehalt von einer mit der Säure verbundenen ungleichen Portion Ammoniak herrührt, so findet man, dass die erste Analyse die Formel $\dot{N}H^4 + C^{24}H^{24}O^{16} + \dot{H}$. und die letztere die Formel $\dot{N}H^4 + (C^{24}H^{24}O^{16}) + 2\dot{H}$ gibt, woraus man für die Quellsäure auf die Formel $C^{24}H^{24}O^{16}$ schliessen kann. Dass diese die richtige Formel ist, beweist er ausserdem dadurch, dass man, wenn man starke Essigsäure zur Auflösung des Kupfersalzes anwendet, das Ammoniak in der Essigsäure zurückgehalten bekommen kann, wenn dann das quellsaure Kupferoxyd durch Alkohol niedergeschlagen wird; aber dann vereinigt sich das Salz an der Stelle desselben mit mehr Wasser, so dass das Zerstörbare in einem solchen Salze $C^{24}H^{24}O^{16} + 3\dot{H}$ entsprach.

Nach dieser relativen Anzahl von Atomen besteht die wasserfreie Quellsäure in 100 Theilen aus (C = 75,12):

Kohlenstoff	. . .	50,748
Wasserstoff	. . .	7,215
Sauerstoff	. . . .	45,037,

und $C^{24}H^{24}O^{16}$ wiegt 3552,64. Mulder hat gefunden, dass diese Quantität von Säure 4 Atome Basis sättigt, und dass das quellsaure Kupferoxyd, dessen Analyse ich bei der ersten Beschreibung dieser Säure mittheilte, der Formel $C^{24}H^{24}O^{16} + \dot{N}H^4 + 3\dot{C}u$ entspricht.

Auf diese Weise sind wir denn, wie es scheint, mit der empirischen Zusammensetzung dieser Säuren auf's Reine gekommen, welche so verwickelt zu werden scheinen wollte. Die Quellsäure und ihre Salze verwandeln sich in Berührung mit der Luft allmälig in Quellsatzsäure und in quellsatzsaure Salze. Mulder liess feuchtes quellsaures Kupferoxyd in Sauerstoffgas über Quecksilber liegen, und er fand, dass es innerhalb 12 Stunden sehr viel Gas absorbirt hatte, ohne dafür Kohlensäuregas zu bilden. Seine grüne Farbe hatte sich in eine schwarzbraune verändert, indem es in quellsatzsaures Kupferoxyd verwandelt worden war. Der Vorgang ist einfach.

Wenn von

2 Atomen Quellsäure	=	48C +	48H +	32O
abgezogen wird 1 Atom Quellsatzsäure	=	48C +	24H +	24O
so bleiben übrig	=		24H +	8O
worin 8 Atome Wasser sind	=		16H +	8O
bleiben	=		8H,	

die sich mit dem Sauerstoff zu Wasser verbun-

den haben, welchen die Quellsäure absorbirte. Also nehmen 2 Atome Quellsäure 4 Atome Sauerstoff auf und bringen 1 Atom Quellsatzsäure und 12 Atome Wasser hervor.

Mulder hat zu zeigen gesucht, wie die 7 angeführten Körper aus den gewöhnlichen Pflanzenstoffen entstehen, aber ehe ich über diesen Theil der Arbeit berichte, will ich einige Worte über die mögliche Zusammensetzung der nun analysirten Säuren anführen.

Mulder betrachtet die Quellsatzsäure als eine Säure, von der 1 Atom 5 Atome Basis sättigt. Ob er dieses in Folge einer wirklichen Annahme der Liebig'schen Idee von mehrbasischen Säuren gethan hat, oder aus dem Grunde, weil diese grössere Anzahl von einfachen Atomen verschiedene Darstellungen der Metamorphosen, durch welche sie entstehen, erleichtert, ist mir unbekannt. Ich habe hinreichend oft meine Ueberzeugung ausgesprochen, dass die Idee von mehrbasischen Säuren unrichtig ist und dass sie herrührt entweder von unvollständiger Untersuchung oder von einer ohne Grund gemachten Multiplication des Atomgewichts der Säure, wodurch es von einem Jeden abhängt, eine Säure zu einer beliebig mehrbasischen zu machen. — Wir wollen nun das Verhältniss mit diesen Säuren prüfen.

Die Formel der Quellsatzsäure ist $= C^{48}H^{24}O^{24}$, d. h. sie kann durch alle Multipla von $C^{4}H^{2}O^{2}$ repräsentirt werden. Es ist dann die Quantität von Basis, welche dadurch gesättigt wird, womit man hier, wie gewöhnlich, bestimmt, was 1 Atom von der Säure ist. Mulder hat gefunden, dass



es ein Salz gibt, welches aus $\dot{N}H^4 + 4\dot{P}b + C^{48}H^{24}O^{24}$ besteht, und hiernach betrachtet er die Säure als eine 5basische. Aber es ist nicht das Maximum von einer Basis, welches das Atomgewicht einer Säure bestimmt, denn ein solches Salz ist häufig basisch, und wenn es sich um Bleioxyd handelt, welches so gerne basische Salze bildet, so gibt das Maximum von Bleioxyd, welches sich mit einer Säure vereinigt, kein Maass für das Atomgewicht der Säure. Es bleiben uns dann unter den übrigen von ihm untersuchten Salzen zwei andere übrig, welche ein grösseres Stimmrecht zu haben scheinen. Das eine von diesen ist $3\dot{N}H^4 + C^{48}H^{24}O^{24}$. Dieses Salz ist nach dem Trocknen bei $+120^0$ wasserfrei. Es kann offenbar als 3 Atome $\dot{N}H^4 + C^{16}H^8O^8$ angesehen werden. Das andere Salz ist $4\dot{C}u + C^{48}H^{24}O^{24} + \dot{H}$. Es kann sein $= 3\dot{C}u\,C^{16}H^8O^8 + \dot{H}\dot{C}u$, und dann ist es ein basisches Salz. Aber da es aus einer von Essigsäure sauren Lösung gefällt worden ist, so würde weniger Grund vorhanden sein, dasselbe als basisch zu betrachten. Ist es aber neutral, so besteht es aus $4\dot{C}u\,C^{12}H^6O^6 + \dot{H}$, ein weniger gewöhnliches Verhältniss für den Wassergehalt. Dann würde das Ammoniaksalz $= 3\dot{N}H^4\,C^{12}H^6O^6 + C^{12}H^6O^6$ sein, aber dann wäre dieses überschüssige Atom Säure wasserfrei, ein Fall, der gewiss nicht unmöglich, aber bei einer Säure von dieser Art nicht wahrscheinlich ist. Es ist also wahrscheinlicher, dass die Quellsatzsäure $= C^{16}H^8O^8$, als dass sie $= C^{12}H^6O^6$ ist; aber sicher kann dies nicht ohne weiter verfolgte Untersuchung entschieden werden. Das oben angeführte

Bleisalz besteht nach diesen Ansichten aus $\dot{N}H^4$ $C^{16}H^8O^8 + 2\dot{P}b^2\,C^{16}H^8O^8$, und würde nicht mit der Formel $C^{12}H^6O^6$ eine so einfache Verbindungsart geben.

Die übrigen Ammoniaksalze sind $\dot{N}H^4 + 3C^{16}H^8O^8 + \dot{H}$, $\dot{N}H^4 + 2C^{16}H^8O^8 + 2\dot{H}$ und $\dot{N}H^4 + 6C^{16}H^8O^8 + 20\dot{H}$ oder specieller ausgeführt $= \dot{N}H^4C^{16}H^8O^8 + 5C^{16}H^8O^8\dot{H}^4$.

Es ist also klar und deutlich, dass die Sättigungscapacität der Säure, richtig erwogen, darlegt, dass sie keine mehrbasische ist, sondern sich normal wie andere Säuren verhält, und dass ihre wahrscheinlichste Formel $= C^{16}H^8O^8$ ist. Atomgewicht $= 2051{,}84$.

Bei der Quellsäure ist das Verhältniss dasselbe. Ihre Zusammensetzung $C^{24}H^{24}O^{16}$ hat $C^6H^6O^4$ zur Basis. Wie viele Multipla davon ein Atom ausmachen, darf natürlicherweise nicht nach Gutdünken entschieden werden, sondern man muss dies aus der Quantität von der Basis bestimmen, durch welche die Säure gesättigt wird. Mulder fand, dass $C^{24}H^{24}O^{16}$ vier Atome Basis sättigen; die Formel für die Zusammensetzung ihrer Salze wird also $= \dot{R} + C^6H^6O^4$, und das untersuchte, vor der Analyse in hoher Temperatur getrocknete Salz war $4\dot{C}u\,C^6H^6O^4 + \dot{H}$. Vielleicht war es vor dem Trocknen $\dot{C}u\,C^6H^6O^4 + \dot{H}$. Das Atomgewicht der Säure ist dann $= 888{,}16$.

Ohne Zweifel hat der ausgezeichnete Chemiker, welcher auf die Erforschung der Zusammensetzung dieser Säuren so vielen Scharfsinn und so viele Mühe verwandte, diese hohen Zahlen zu



leichten Vergleichung mit den höheren Zahlen in den Atomgewichten der Körper beibehalten, von denen er ihre Entstehung ableiten wollte; aber mehrere von diesen werden höher berechnet, als sie sind, und mit den niedrigeren Zahlen, wenn sie die richtigen sind, geschieht dies alles eben so leicht, wofür ich hier als Beispiel die Verwandlung der Quellsäure in Quellsatzsäure anführen will.

8 Atome Quellsäure	=	48C + 48H + 32O
3 Atome Quellsatzsäure	=	48C + 24H + 24O
bleiben übrig	=	24H + 8O,

welche durch Oxydation in der Luft zu Wasser 4 Atome Sauerstoff aufnehmen und 12 Atome Wasser bilden, so dass von $8\dot{R}C^6H^6O^4$ entstehen $\dot{R}^2C^{16}H^8O^8 + 2\dot{R}^3C^{16}H^8O^8 + 12\dot{H}$.

In Betreff der Natur der Säuren, welche durch die Fäulniss organischer Körper gebildet werden, bleiben noch viele Fragen zu ermitteln übrig.

Sind nicht diese Säuren gepaarte Säuren? z. B. Ameisensäure oder Essigsäure, verbunden mit einem Paarling, welcher die Ursache der Farbe und der geringen Löslichkeit dieser schwarzen oder braunen Säuren in Wasser ist, und welcher, verändert durch den Einfluss der Luft, den Character der Säure verändert, gleichwie der Paarling in der Indigschwefelsäure verändert werden kann, und für jede Veränderung eine gepaarte Schwefelsäure von anderer Farbe und von anderen Eigenschaften hervorbringt. Dass sich dies so mit der Huminsäure, Ulminsäure und Quellsatzsäure verhält, hat einige Wahrscheinlichkeit für sich, wenn wir die Thiomelansäure in Betracht

ziehen (Jahresb. 1842, S. 415), welche der Huminsäure in ihrem Ansehen ganz ähnlich ist; aber das Saure darin ist Schwefelsäure. Auf ähnliche Weise, wie die Säure in dieser die Schwefelsäure ist, kann in den angeführten Säuren das Saure auch Ameisensäure oder Essigsäure sein, verbunden mit ungleich zusammengesetzten Paarlingen, und wenn sich 1 Atom von dem Paarling mit 2 Atomen von der Säure vereinigt, so kann man auf diese Weise wenigstens zweibasische Säuren bekommen *).

Es ist durchaus noch zu früh, Hypothesen in dieser Beziehung zu versuchen, so lange man nicht die geringste Leitung für die Bestimmung hat, was der eigentlich saure Körper sein kann. Die Möglichkeit einer solchen Verbindungsart bei dieser Art Säuren verdient jedenfalls, dass man ihr Aufmerksamkeit schenkt.

Aber sollten wohl jemals solche Fragen zuverlässig ermittelt und beantwortet werden können?

---

*) Ich habe ausserdem gezeigt (K. Vet. Acad. Handl. 1843, S. 71), dass die Quellsatzsäure eine gepaarte Quellsäure sein muss, denn wenn man quellsatzsaures Kali mit frisch gefälltem Thonerdehydrat behandelt, so färbt sich dieses, die vorher braune Lösung wird schwach gelb, und essigsaures Kupferoxyd schlägt dann daraus quellsaures Kupferoxyd. Zersetzt man quellsatzsaures Bleioxyd durch verdünnte Schwefelsäure, so wird das schwefelsaure Bleioxyd braun, und aus der mit Ammoniak gesättigten sauren Flüssigkeit schlägt essigsaures Kupferoxyd quellsaures Kupferoxyd nieder. Extractabsätze, deren Bildung mit einer Fäulniss auf nassem Wege verglichen werden kann, enthalten häufig Säuren, chemisch verbunden mit dem Absatz; z. B. Galläpfelextract enthält Gerbstoff oder Galläpfelsäure, welche nicht daraus ausgewaschen werden können.

Eine zweite Frage ist: gibt es solche huminartige Säuren, deren Radical aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen kann, oder nicht? Mulder's Untersuchungen scheinen diese Fragen auf eine befriedigende Weise, wenigstens für die Säuren, welche er antraf und untersuchte, mit *Nein* zu beantworten.

Eine dritte Frage ist: haben diese Säuren, welche so hartnäckig Ammoniumoxyd zurückhalten, dass sie mit einem Ueberschuss von Kalihydrat eingetrocknet werden müssen, um Ammoniak abzugeben, wirklich das Ammoniak, was sie verlieren, in Gestalt von Ammoniumoxyd enthalten? Streitet es nicht wider alle Analogie mit Ammoniumoxydsalzen, dass nicht Kalihydrat im Sieden mit Leichtigkeit das Ammoniumoxyd freimachen und dieses dann in Ammoniak verwandeln sollte, welches mit den Wasserdämpfen weggeht? Zeugt nicht diese Schwierigkeit das Ammoniak zu verlieren für ein Band in einer anderen Form als Ammoniumoxyd? Löst man Oxaminsäure in Kalihydrat auf, so erhält man oxaminsaures Kali; aber kocht man die Flüssigkeit, so entwickelt sich Ammoniak, und verdunstet man sie mit dem Kali bis zur Trockne, so geht alles Ammoniak weg, und aus 1 Atom oxaminsaurem Kali bekommt man 2 Atome oxalsaures Kali. Das oxaminsaure Kali war jedoch von Anfang an kein Doppelsalz von oxalsaurem Ammoniak und oxalsaurem Kali. Kann nicht etwas Aehnliches bei den vorhin angeführten Säuren stattfinden, das Ammoniak ein Aequivalent Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff verlieren, und eine Amidverbindung entstehen, welche als Paarling 1 oder 2 Atome von der Säure

folgt und welcher erst dann in Ammoniak und in Säure zersetzt wird, wenn man das Salz mit Kali im Ueberschuss eintrocknet; offenbar ist dies möglich; aber wie soll dies jemals ermittelt werden können, wenn das Wasseratom, welches dadurch aus der Verbindung ausgetreten ist, so leicht der übrigen Verbindung anhängen kann? Existiren solche Verbindungen, so dürfte es vielleicht einmal glücken, ein Salz zu finden, wo sich dieses Wasseratom abscheiden lässt, und erst dann wäre es gestattet, eine so beschaffene Verbindung als sicher anzunehmen.

Bildung der Bestandtheile der Dammerde aus Pflanzenstoffen.

Mulder hält es für wahrscheinlich, dass in der völlig verwesten Dammerde keine andere Körper vorkommen, als die 7 im Vorhergehenden angeführten, und er schliesst aus Braconnot's Versuchen über die Verwandlung von Getraide, welches eine unbekannte Zeitlang in einem gemauerten Gewölbe aufbewahrt worden war (Jahresb. 1829, S. 299), und aus seinen über die Metamorphosen der proteinartigen Körper, dass von den stickstoffhaltigen Körpern ebenfalls keine andere Stoffe als Ammoniak und diese 7 Körper gebildet werden. Ich will einige Beispiele anführen:

Die Quellsäure kann entstehen aus dem Pflanzen-Zellgewebe und aus allen den Körpern, deren Zusammensetzung sich davon nur durch ein oder mehrere Atome Wasser mehr oder wenig unterscheidet auf folgende Weise:

Von 1 At. Pflanzen-Cellulose	=	$24C + 42H + 21O$
gehen ab 4 Atome Quellsäure	=	$24C + 24H + 16O$
bleiben übrig	=	$18H + 5O$,

welche 4 Atome Sauerstoff bedürfen, um 9 Atome Wasser zu bilden.

Die Entstehung der Quellsatzsäure aus der Quellsäure ist schon angeführt worden.

Die Ulminsäure und das damit gleich zusammengesetzte Ulmin entstehen aus der Cellulose auf folgende Weise:

Von 2 Atomen Cellulose $= 48C + 84H + 42O$
geben ab:

a) 1 Atom Ulminsäure	$= 40C + 28H + 12O$
b) 8 Atome Kohlensäure	$= 8C + 16O$
c) 14 Atome Wasser	$= 28H + 14O$
zusammen	$= 48C + 56H + 42O$,

Dabei sind von der Cellulose 28 Atome Wasserstoff übrig geblieben, welche entweder mit Sauerstoff der Luft 14 Atome Wasser gebildet haben, oder wovon nach Mulder's Vermuthung ein Theil auf andere Weise, welche weiter unten angeführt werden soll, verbraucht worden sein kann.

Wie sich die Huminsäure aus Ulminsäure durch fernere Oxydation von 4 Atomen Wasserstoff, und die Geinsäure aus der Huminsäure durch Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff bilden kann, ist schon oben angeführt worden.

Bei dieser Art von Fäulniss, welche nur bei eingeschränktem Zutritt des Sauerstoffs der Luft ins Innere der Masse stattfindet, wird die Kohlensäure auf Kosten von Sauerstoff aus dem faulenden Körper gebildet, während die Sauerstoff-Absorption nur als dem Wasserstoff angehörig angenommen werden kann. Dabei findet also nicht der von De Saussure beobachtete Fall statt,

dass der absorbirte Sauerstoff durch ein gleiches Volum Kohlensäuregas ersetzt werde. Dies kann nur bei der allmälig geschehenden Verwandlung der durch die Fäulniss gebildeten 7 Körper stattfinden, bei einem überflüssigen Zutritt von Sauerstoff der Luft, zu Kohlensäure und Wasser, wobei, wie dieser ausgezeichnete Naturforscher gezeigt hat, diese Körper einen katalytischen Einfluss ausüben, so dass selbst der Luft eingemengtes Wasserstoffgas zu Wasser oxydirt wird, Jahresb. 1840, S. 552.

5 Atome Cellulose entsprechen = 120C + 210H + 105O. Entstehen daraus 8 Atome Kohlensäure, 37 Atome Wasser, 1 Atom Huminsäure, 1 Atom Quellsäure und 1 Atom Quellsatzsäure, so beträgt der Inhalt von allen diesen Atomen = 120C + 146H + 105O. Es sind also 64 Atome Wasserstoff übrig geblieben, welche dann auf Kosten des Sauerstoffs in der Luft Wasser bilden können. Wie man sich auch die Metamorphosen vorstellen mag, worin die Fäulniss der Pflanzenstoffe besteht, so bleibt doch immer Wasserstoff übrig, welcher verlangt, dass er sich mit einem anderen Körper vereinige, wenn die Metamorphose soll stattfinden können.

Mulder wirft dabei die Frage auf: ist es denn stets Sauerstoff, mit dem sich der Wasserstoff vereinigt, kann man sich nicht vorstellen, dass im Inneren der erdigen Masse, wo der Luftwechsel schwierig stattfindet, sich sowohl Sauerstoff als auch Stickstoff mit dem Wasserstoff vereinigen und also auch Ammoniak aus dem Wasserstoff-Ueberschuss gebildet werden könne? Er stellt darüber, wie er es nennt, ein ideales Bild auf,

dessen Natur als blosse Vermuthung er anerkennt, zu dessen Unterstützung er jedoch einige Thatsachen aufstellt. Er nimmt mit Liebig und Kuhlmann an, dass Salpetersäure durch langsame Oxydation in der Luft aus Ammoniak entstehen kann, dessen Bildung aus stickstoffhaltigen Körpern der der Salpetersäure vorangehen muss. Er führt sodann die bekannten Salpetergrotten auf Ceylon an, welche John Davy untersuchte, und wobei derselbe die Gebirgsart, worauf der Salpeter gebildet wird, frei von allem Stickstoff fand; er führt Orte in Spanien, Aegypten und Indien an, wo Salpeter durch Auslaugen von Erdschichten und nach einiger Zeit durch neues Auslaugen dieser Erde unaufhörlich gewonnen wird; salpeterbildende Grotten in Frankreich und Keller in Holland, worin Salpeter in Menge gebildet wird. Man hat bei allen darüber angestellten Nachforschungen niemals eine andere Quelle für das Radical der Säure entdecken können, als das Stickgas der Luft, und er hält es für wahrscheinlich, dass aus diesem zuerst Ammoniak und nachher aus diesem durch die Berührung mit der Luft Salpetersäure entstehe. Aber kann auf diese Weise das Ammoniak in den Poren der Gebirgsarten und der Mauren entstehen, so kann dies auch wohl in dem Zwischenraum der Erde, worin die Pflanzenstoffe in Fäulniss begriffen sind, als möglich vorausgesetzt werden. Der eigentliche Beweis für eine solche Ammoniakbildung, das Verschwinden des Stickstoffs aus der Luft, worin die Fäulniss vor sich geht, fehlt noch, und bis dieser geführt worden sein wird, gibt Mulder seiner Idee keinen anderen Werth, als den einer Hypothese.

Es ist allerdings denkbar, dass katalytische Einflüsse eine Wirkung hervorbringen können, welche nicht in gewöhnlichen Fällen stattfindet, aber der Umstand, dass, wie S. 51 gezeigt wurde, sich kein Ammoniak bildet, wenn sich Eisenspäne in eingeschlossener Luft oxydiren, und die Erfahrung der Landwirthe, dass animalische Düngungsmittel grosse Vorzüge vor bloss vegetabilischen haben, scheinen jedoch darzulegen, dass von einer solchen Ammoniakbildung nicht viel zu hoffen steht.

Ameisensäure in faulendem Kiefernreisig.

Redtenbacher*) hat folgenden Fall mitgetheilt. Ein Gutsbesitzer in Böhmen hatte Kiefernreisige als Unterstreu anwenden lassen, die dann gesammelt und zusammengehäuft wurden, um daraus Dünger zu bilden. Als nach Verlauf von mehreren Monaten ein ungefähr 6 Cubicklafter hoher Haufen als Dünger weggefahren werden sollte, erstaunte man über den starken Geruch nach Ameisen, welcher sich von den inneren Theilen desselben verbreitete. Von dieser Masse wurde Redtenbacher ein Pfund zur Untersuchung mitgetheilt. Sie roch stark nach Ameisensäure und bestand aus einem zusammengepressten Gemenge von Kieferästen und Nadeln, welche durch Fäulniss ganz schwarz und mit Feuchtigkeit durchtränkt waren. Das Wasser, womit sie ausgelaugt wurde, färbte sich gelbbraun und bekam einen rein sauren Geschmack. Es wurde destillirt und das Destillat war Ameisensäure, erkennbar an ihren ausgezeichneten Eigenschaften. Redtenbacher leitet sie von dem in den fri-

*) Ann. der Ch. und Pharm. XLVII, 148.

schen Reisern enthaltenen Terpenthinöl her, von dem es bekannt ist, dass es während seiner Veränderung in Berührung mit Luft ein wenig Ameisensäure bildet, und wirft die Frage auf, ob nicht die Ameisen, welche ihre Haufen von Kiefernadeln bauen, vielleicht ihre Ameisensäure aus derselben Quelle hernehmen?

Braunkohle.

Schrötter*) hat die Braunkohle von Oberhart, verschiedene Erdharze und Bergtalg untersucht, so wie auch die procentische Zusammensetzung einiger natürlicher Harze, um sie mit der der Erdharze zu vergleichen.

Die Braunkohle von Oberhart, welche nach mikroscopischen Untersuchungen von Unger von einem antediluvianschen Nadelbaum, Peuce acerosa Ang., herstammt, ist dunkelbraun ins Schwarze, mit starker Holzstructur und unebenem, glanzlosem Querbruch. Spec. Gewicht = 1,28, Härte = 2,0. Gibt bei verschlossener Verkohlung $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts von einem zusammengebackenen Coak, wobei Wasser, welches Holzsäure und ein zähes Brandöl enthält, entwickelt wird. Gibt nach dem Trocknen bei + 100° = 2,574 Proc. Asche, wenn man sie verbrennt. Der brennbare Theil davon bestand aus (C = 75,0)

Kohlenstoff . . .	59,248
Wasserstoff . . .	5,899
Stickstoff	0,300
Sauerstoff	34,553

was Schrötter fast genau übereinstimmend mit $C^{12}H^{14}O^{3}$ findet, oder mit 60,50 Kohlenstoff, 5,87 Wasserstoff und 33,62 Sauerstoff. Die Mei-

*) Poggend. Ann. LIX. 37.

nung mit dieser Formel ist jedoch nicht, die Braunkohle als eine Verbindung zu betrachten, die durch eine solche Formel ausgedrückt werden kann, sondern diese und mehrere der folgenden Formeln haben nur zum Zweck, eine leichte Uebersicht von der relativen Zusammensetzung der untersuchten Körper zu geben.

Diese Braunkohle enthält eine reichliche Menge von einem harzartigen Körper, welcher die Ursache der Möglichkeit ist, Coaks daraus zu erhalten. Dieses Harz wird aus der fein vertheilten Braunkohle durch Aether ausgezogen. Das Ungelöste bestand aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	54,396	11	54,463
Wasserstoff	5,886	14	5,777
Sauerstoff	39,718	6	39,682.

Es ist zu bedauern, dass Schrötter diesen Rückstand nicht auf Humin und Huminsäure nach Krämers Methode durch Kochen mit kohlensaurem Natron (Jahresb. 1843, S. 502) untersuchte.

Hartin. Aus der braunen Aetherlösung setzte sich ein krystallisirtes Harz ab, welches Schrötter *Hartin* nennt. Dieses krystallisirte Harz wird dann abgeschieden. Wird die Mutterlauge davon eingetrocknet und der Rückstand mit ein wenig Aether behandelt, so bekommt man ein wenig mehr davon, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Es bildet glänzende Krystallflitter, ist farblos, geruch- und geschmacklos, und hat 1,120 specif. Gewicht. Es löst sich schwierig in wasserfreiem Alkohol, selbst in siedendem, etwas mehr in Aether und am besten in destillirtem Pe-

troleum, aus dessen in der Wärme gesättigter Auflösung es beim Erkalten in unregelmässigen Nadeln anschiesst. Fängt bei + 230° an zu schmelzen, beginnt dabei aber sogleich sich zu zersetzen. Gibt bei der Destillation ein gelbes brenzliches Oel, welches zu einer braungelben krystallinischen Masse erstarrt, die ein Gemenge von Brandöl und Krystallen ist, die beide in Aether löslich sind, woraus die Krystalle farblos erhalten werden können. Mangel an Material verhinderte ihre genaue Untersuchung. Schwefelsäure wirkt nicht darauf in der Kälte, aber sie zersetzt es beim Erhitzen. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	78,464	20	78,44
Wasserstoff	11,000	14	11,08
Sauerstoff	10,536	2	10,45.

Das von dem Hartin abgeschiedene Harz wurde aus 79,461 Kohlenstoff, 9,729 Wasserstoff und 10,810 Sauerstoff zusammengesetzt gefunden, was um ½ Proc. Kohlenstoff von der Formel $C^{42}H^{62}O^{4}$ abweicht. Es ist schwarzbraun, erweicht bei + 95°, kann bei 122° in Fäden gezogen werden, und fängt bei + 186° an sich zu zersetzen, ohne aber flüssig geworden zu sein. Es besteht aus zwei oder vielleicht mehreren Harzen, von denen Alkohol eins auflöst und das andere zurücklässt. Das in Alkohol unlösliche *Alphaharz* ist schwarzbraun, hat einen muschlichen Bruch und Glasglanz. Schmilzt bei + 120°, ohne dünnflüssig zu werden. Seine Lösung in Alkohol wird durch essigsaures Bleioxyd und durch salpetersaures Silberoxyd braun gefällt. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	78,492	42	78,513
Wasserstoff	9,133	58	9,050
Sauerstoff	12,375	5	12,437.

Das in Aether unlösliche *Betaharz* ist dem vorhergehenden im Ansehen ähnlich, erweicht bei + 205° und fängt zwischen + 210° und 215° an, sich aufzublähen und zu zersetzen. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,743	32	75,9
Wasserstoff	8,478	42	8,3
Sauerstoff	15,779	5	15,8.

In dieser Braunkohle kommen zwei getrennte Harze vor, von denen das eine alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Hartins besitzt. Dieses Harz sitzt in Querrissen, ist farblos und krystallisirt, wie das vorhergehende aus Petroleum. Die einzige Abweichung davon, welche es zeigte, bestand darin, dass das specif. Gewicht nicht höher als 1,115 gefunden wurde, und dass es bei + 210° zu einem klaren ölähnlichen Liquidum schmolz, welches dem Wachs ähnlich wieder erstarrte.

Hartit.

Das andere ist schon früher als Mineral von Haidinger unter dem Namen *Hartit* beschrieben worden (Jahresb. 1843, S. 214). Es ist in Blättern krystallisirt, hat 1,047 specif. Gewicht, schmilzt bei + 74°, lässt sich in höherer Temperatur wie ein Oel überdestilliren, welches nachher wieder erstarrt. Sehr wenig wird dabei zersetzt. Es ist schwerlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, aus dem es in schönen, seideglänzenden Nadeln anschiesst. Unter + 100° wird



es wenig von Schwefelsäure angegriffen, darüber fangen sie an, sich einander zu zersetzen. Kalium kann in geschmolzenem Hartit erhitzt werden, ohne dass es seinen Glanz verliert. Der Hartit wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	87,503	6	87,82
Wasserstoff	12,105	10	12,18.

Er ist also $=C^6H^{10}$. Er scheint mit dem Tekoretin (Jahresb. 1842, S. 224) isomerisch, aber nicht damit identisch zu sein. Das Phylloretin (ibid.) dagegen scheint nicht $C^{40}H^{50}$, sondern C^8H^{10} zu sein, was mit der Analyse gut übereinstimmt.

Baumstamm aus einem Torflager.

Er fand ferner auf einem Stück von einem aus dem Torflager bei Redwitz genommenen Baumstamm von Pinus silvestris einen bergtalgähnlichen Körper, mit dem das Holz durchdrungen war. Das Holz wurde fein geraspelt und mit Aether ausgezogen. Die Lösung setzte nadelförmige Krystalle ab, als die Flüssigkeit zuletzt ölähnlich wurde, welche dann abgegossen wurde.

Die Flüssigkeit wurde eine Zeitlang in eine Temperatur von $+100°$ gestellt, um allen Aether daraus zu entfernen; sie setzte ein schmieriges rothbraunes Harz ab, welches sich an dem Glase befestigte, und darüber stand ein klares hellgelbes Oel, welches keine weitere Veränderung erlitt. Dieses Oel hatte einen angenehmen, benzoëähnlichen Geruch, war wenig löslich in Alkohol, und leichtlöslich in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löste es auf und wurde dadurch roth, und Wasser schied dann daraus ein gelbes unverändertes Oel und ein röthliches Harz ab, welches

einen Geruch nach Petroleum hatte. Das Oel wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	88,582	4	88,904
Wasserstoff	11,344	6	11,096.

Xyloretin.

Das Krystallisirte war farblos, schmolz bei + 137°, aber die letzten Krystalle erst bei + 160° Es schien aus zwei ungleich leicht schmelzbaren Harzen bestanden zu haben, die sich durch Aether unvollkommen scheiden lassen. Durch Auflösen in Aether und Abscheidung der ersten Krystalle wurde der Schmelzpunkt bis auf + 145° erhöht gefunden, aber das letzte schmolz doch nicht eher als bei + 160°. Es wurde dennoch analysirt und gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	79,754	23	79,78
Wasserstoff	9,211	2	9,35
Sauerstoff	11,035	38	10,97

Schrötter erinnert daran, das dieses krystallisirte Harz das ist, was Forchhammer Xyloretin (Jahresb. 1842, S. 225) genannt hat, welches aus einem Fichtenstamme aus einem Torfmoore auf Jütland ausgezogen worden war.

Retinit von Walchow.

Er hat ferner ein Erdharz untersucht, welches in den Kohlengruben bei Walchow in Mähren vorkommt, in runden kugelförmigen Stücken von der Grösse einer Erbse bis zu der eines Kopfes. Es ist gelb, krummschaalig, mit muschlichem Querbruch, angefüllt mit helleren und dunkleren Streifen, hier und da mit Fettglanz, undurchsichtig, aber stellenweise, wo es den meisten Glanz hat, durchsichtig. Es ist spröde; Härte zwischen

1,5 und 2,0. Das klarere hat 1,044 bis 1,096 und das trübe 1,035 specif. Gewicht. Bei + 140° wird es, ohne zusammen zu schmelzen, weich, durchscheinend und elastisch, wie Kautschuck, was fortdauert bis zu + 180°, wo es zu einem gelben Liquidum schmilzt. Es kann entzündet werden und brennt mit rusender Flamme. Bei der trocknen Destillation gibt es brennbare Gase, einen stinkenden Theer und ein saures Wasser, worin Ameisensäure die Säure ist. Alkohól zieht daraus $1\frac{1}{2}$ Proc. und Aether $7\frac{1}{2}$ Proc. aus. Das durch diese Lösungsmittel Ausgezogene ist einander ähnlich, gelb und bleibt lange zähe. In Petroleum und in Kohlensulfid schwillt es an, und wird durchsichtig, ohne sich besonders aufzulösen. Von Schwefelsäure wird es mit brauner Farbe aufgelöst, und durch Wasser wird es daraus grau und grösstentheils unzersetzt niedergeschlagen.

Das Harzgemenge wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	80,700	12	80,41
Wasserstoff	10,623	18	10,61
Sauerstoff	8,677	1	8,93.

Bernstein.

Er hat auch den Bernstein analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	78,824	10	78,96
Wasserstoff	10,229	16	10,51
Sauerstoff .	10,947	1	10,52.

Das aus dem Bernstein mit Aether ausgezogene Harz wurde, nachdem es durch Auskochen mit Wasser von flüchtigem Oel befreit worden war,

fast eben so zusammengesetzt gefunden, nämlich aus:

Kohlenstoff	. . .	78,786
Wasserstoff	. . .	10,171
Sauerstoff	. . . .	11,120.

Zur Vergleichung mit diesen Erdharzen hat er folgende rohe analysirt:

	Mastix.	Elemi.	Föhrenharz.	Fichtenh.	Dammara.	Benzoë.
Kohlenstoff	78,915	78,717	76,785	77,610	81,97	72,276
Wasserstoff	10,418	10,710	9,333	9,705	11,30	6,884
Sauerstoff	10,667	10,573	13,882	12,685	6,73	20,884.

Zur Vergleichung mit den Erdharzen hat er für alle diese Formeln berechnet; aber da diese Formeln nur scheinbare sind, so dienen sie zur Vergleichung weniger gut, wie die procentischen Resultate.

Producte der trocknen Destillation.
Oleum Betulae.

Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 560, die Untersuchungen von Sobrero über das sauerstofffreie Oel aus Oleum Betulae an, und bemerkte dabei einen Fehler in dem gefundenen specifischen Gewichte seines Gases, welches nicht mit der aus der Analyse abgeleiteten Zusammensetzung übereinstimmte. Diesen Fehler hat er nachher gefunden und berichtigt *). Nach diesen neuen Versuchen hat er das specif. Gewicht des Gases von diesem Oel = 4,975 gefunden, was nahe mit dem Gewicht des damit isomerischen Terpenthinöls übereinstimmt.

Steinkohlenöl.

Bekanntlich hat Runge aus dem Steinkohlenöl eine grosse Menge flüchtiger Oele von verschiedener Natur abgeschieden (Jahresb. 1836, S. 410), bei denen er seine Aufmerksamkeit vorzüglich

*) Journ. de Pharm. et de Ch. III, 288.

auf drei richtete, welche er Karbolsäure, Kyanol und Leukol nannte, und von denen die beiden letzteren Salzbasen sind. Von keinem derselben bestimmte er die elementare Zusammensetzung. Späterhin brachte Laurent die Karbolsäure aus Pechöl hervor, bestimmte ihre Zusammensetzung und nannte sie Phenyolxydhydrat (Jahresb. 1843, S. 512). Hofmann*) hat nun eine Untersuchung über diese beiden Basen vorgenommen, welche mit besonderer Sorgfalt ausgeführt wurde und wichtige Resultate geliefert hat. Derselbe hat gefunden, dass Runge's Kyanol, Unverdorben's Krystallin, Fritzsche's Anilin und Zinin's Benzidam einerlei Körper sind. Hofmann hat dafür Runge's Namen Kyanol beibehalten; aber da man bei der Wahl von Benennungen für Körper von einerlei Art die Endigung der Namen übereinstimmend machen muss, und da wir bei den Basen dieser Art allgemein die Endigung der Namen *in* angenommen haben, z. B. Morphin, Strychnin, Odorin, Animin, Ammolin, u. s. w., so scheint es mir am passendsten, vorzugsweise die Namen *Anilin* statt Kyanol, und *Leukolin* statt Leukol, anzunehmen.

Hofmann glaubt jedoch, dass der älteste Name Krystallin für das Kyanol angenommen werden müsse; aber es ist kein Grund vorhanden, einem Körper den Namen von einer Eigenschaft zu geben, die den meisten Körpern angehört.

Hofmann hatte Gelegenheit, in Sell's Asphaltfabrik zu Offenbach a. M. aus hunderten von

*) Ann. der Ch. und Pharm. XLVII, 37.

Pfunden des Steinkohlentheeröls diese Basen auszuziehen, von denen das Oel ungefähr 1 Proc. enthält. Nach mehreren Versuchen über die beste Methode, diese Basen aus dem Oel auszuziehen, blieb er dabei stehen, das Oel lange Zeit mit concentrirter roher Salzsäure zu schütteln und nach 12 Stunden die saure Auflösung abzuscheiden. Er konnte 5 bis 600 Kilogrammen von dem Oel nach einander anwenden, und er bekam auf diese Weise zwar nicht alles daraus, indem bei so grossen Massen eine genaue Durchmischung der Säure mit dem Oel nicht möglich war, aber er erhielt auf jeden Fall mehrere Pfunde von den rohen Basen.

Die saure Lösung wurde durch graues Löschpapier und Tücher filtrirt, um eingemengtes nicht basisches Oel daraus abzuscheiden, und dann in einer Destillirblase von Kupfer mit Kalkmilch destillirt. Bei der Vermischung der Flüssigkeit mit Kalkhydrat entwickelte sich ein starker betäubender Geruch, so dass der Helm möglichst schnell aufgesetzt werden musste. Das Destillat war ein milchiges Gemenge von Oel und Wasser, welches im Anfange denselben betäubenden Geruch hatte, der aber allmälig abnahm und zuletzt aufhörte, worauf das mit Oel gemengte Wasser, was von da an überging, besonders aufgefangen wurde.

Hierbei geht das Anilin, welches am flüchtigsten ist, zuerst über, aber begleitet von einem anderen Oel, welches sehr flüchtig ist und den betäubenden Geruch besitzt, und von dem das Anilin zu befreien wohl gelingt, aber welches Oel nicht isolirt werden konnte. Er hält es für Runge's Pyrrhol (Jahresb. 1836, S. 416). E

ist leicht zu prüfen, wenn das Anilin überzugehen aufgehört hat, durch die Reaction, welche Runge veranlasste, diese Base Kyanol zu nennen. Man lässt einige Tropfen von dem mit Oel gemengten Wasser in eine Lösung von unterchlorigsaurer Kalkerde fallen, wodurch die Flüssigkeit veilchenblau wird. Wenn dieses nicht mehr stattfindet, so geht nur das weniger flüchtige Leukolin über, welches auf diese Weise frei von Anilin erhalten wird.

Das zuerst übergehende anilinhaltige Wasser enthält viel von der Base aufgelöst, das nachher überdestillirende enthält sehr wenig. Das Aufgelöste kann aus beiden abgeschieden werden, wenn man das Wasser mit Kochsalz oder mit schwefelsaurer Talkerde sättigt.

Mit diesen Basen kommt ein wenig indifferentes Oel, welches sich in der sauren Flüssigkeit aufgelöst hatte, und welches sich leicht davon abscheiden lässt. Man löst die Basen in Aether auf und setzt verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure hinzu; dadurch werden die Basen aus der Aetherlösung von der Säure aufgenommen, während das Oel in dem Aether zurückbleibt, worauf man diesen abgiesst und die Flüssigkeit durch ein wenig neuen Aether von der noch darin zurückgebliebenen Aetherlösung befreit. Nachdem dieses geschehen, wird eine concentrirte Lauge von Kalihydrat hinzugemischt, wodurch die Basen abgeschieden werden. Kohlensaures Kali bewirkt wohl auch dasselbe, aber mit dem Kohlensäuregase dunstet viel von den Säuren weg. Die Vermischung wird in einem hohen und schmalen Gefässe gemacht. Die Basen sammeln sich dann

mit ein wenig Aether gemengt auf der Oberfläche der alkalischen Flüssigkeit an und können mit einer Pipette davon abgenommen werden. Zuweilen geschieht es, dass sie sich in einen Schlamm von feinen Tropfen verwandeln, die sich nicht vereinigen. Dann löst man Kochsalz in der Flüssigkeit auf und lässt sie damit einige Tage lang in Ruhe stehen. Aber hilft dies nicht, so muss man sie von der Flüssigkeit abdestilliren.

Um das zuerst übergegangene Anilin von dem mitfolgenden Leukolin zu scheiden, destillirt man die so gereinigte Base, bis $\frac{4}{5}$ davon übergegangen sind, oder, wenn man lieber will, bis ein Tropfen aus dem Retortenhalse, wenn man ihn in unterchlorigsaure Kalkerde bringt, nicht mehr blau wird. Dann bleibt in der Retorte nur Leukolin zurück.

Das Destillat ist gelb und wird in einer engen und hohen Flasche mit seiner gleichen Gewichtsmenge festen Kalihydrats zusammengestellt, die Flasche verschlossen und einige Tage lang bei Seite gestellt. Das Kali nimmt Wasser auf und wird allmälig flüssig, während die wasserfreie Base oben auf schwimmt. Sie wird mit einer Pipette abgenommen, und in einem Strom von wasserfreiem Wasserstoffgas rectificirt. Das zuerst übergehende Viertheil, von dem vermuthet werden kann, dass es ein wenig Aether, Wasser und Ammoniak enthalte, wird besonders aufgefangen. Darauf wird die Destillation fortgesetzt, bis noch $\frac{1}{4}$ übrig ist, und das, was während dem übergegangen, ist Anilin; das letzte $\frac{1}{4}$ ist durch Leukolin verunreinigt.

Die übergegangene mittlere Hälfte, fractionirt

und analysirt, zeigte sich in allen Theilen davon gleich zusammengesetzt.

Dass Anilin, Kyanol und Benzidam einerlei Körper sind, hat Hofmann ausser allen Zweifel gesetzt: Anilin.

1. dadurch, dass sie alle dieselbe Reaction mit unterchlorigsaurer Kalkerde geben, welche er bei keinem andern von den vielen ähnlichen Körpern fand, mit denen Versuche angestellt wurden, als Nikotin, Coniin, Sinammin, Chinolin. Naphtalidin (Jahresb. 1844, S. 545) nahm einen schwachen Stich in's Violette an, was aber durchaus nicht mit der Reaction des Anilins verwechselt werden kann.

2. Durch die Zusammensetzung. Folgende Uebersicht ist nach C = 75,12 aus den Originalversuchen berechnet:

	Anilin. Fritzsche.	Benzidam Zinin.	Kyanol. Hofmann.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	77,732	77,320	76,766	12	77,321
Wasserstoff	7,600	7,500	7,642	14	7,493
Stickstoff	14,980	14,840		2	15,186.
	100,312	99,660			

$= \bar{N}H^3 + C^{12}H^8$. Atomgewicht = 1165,84.

Von diesen Analysen zeigt sich die von Zinin als die am genauesten ausgeführte, vermuthlich aus dem Grunde, weil das Anilin nach der Methode, nach welcher er es bereitete, nämlich aus Nitrobenzid mit Schwefelwasserstoff (Jahresb. 1844, S. 550), vollkommen frei von Brandölen erhalten wird. Hofmann bestimmte nicht den Stickstoffgehalt, sondern nahm den Verlust als Stickstoff. Was er analysirte, enthielt das flüchtige, betäubend riechende Oel, von dem er be-

hauptet, dass es keinen Einfluss auf die Zusammensetzung gehabt habe, was aber doch, wie man sieht, stattgefunden hat, indem er mehr als ½ Proc. Kohlenstoff zu wenig erhielt.

Das Anilin, so wie es durch die oben angeführte fractionirte Destillation erhalten wird, ist ein vollkommen farbloses, prachtvoll irisirendes Liquidum, von einem durchdringenden und betäubenden Geruch. Diese fremde Einmengung wird abgeschieden, wenn man das Anilin mit Oxalsäure sättigt, zur Trockne verdunstet, den Rückstand in wasserfreiem Alkohol auflöst und mehrere Male umkrystallisirt. Dann wird es durch Kalihydrat aus dem Oxalat wieder abgeschieden. So gereinigt ist das Anilin ein klares, farbloses, dünnflüssiges Liquidum von angenehmem Weingeruch und gewürzhaftem brennenden Geschmack. Es bleibt noch bei — 20° eben so dünnflüssig.

Es ist flüchtig und verdunstet rasch, selbst in niedriger Temperatur, macht einen Fettfleck auf Papier, der aber in wenig Augenblicken wieder verschwindet. Sein Siedepunkt ist + 182°; Fritzsche gibt ihn höher an, nämlich zu + 228; aber Hofmann hat ihn unveränderlich bei + 182° gefunden, wie lange auch das Anilin siedete. Specif. Gewicht = 1,020 bei + 16°. Fritzsche fand es = 1,028. Das mit dem riechenden Oel gemengte Anilin ist so leicht, dass es auf Wasser schwimmt. Das Anilin bricht das Licht stark; der Brechungsindex = 1,577. Es ist fast ein Nichtleiter für die Elektricität. Der schwache hydroëlektrische Strom, welcher sich hindurch führen lässt, zersetzt es nicht.

Es nimmt leicht Sauerstoff aus der Luft auf.

wird dadurch gelb und verharzt sich; desshalb muss es in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas oder Kohlensäuregas destillirt werden. Das daraus gebildete Harz ist braun.

Das Anilin löst sich in Wasser und löst selbst Wasser auf. Das Anilin, welches das stark riechende Oel enthält, wird von Wasser viel mehr aufgelöst, als das reine Anilin, und es löst auch viel mehr Wasser auf. Aus dem Wasser wird es durch kohlensaures Kali abgeschieden, so wie auch durch Kochsalz und schwefelsaure Talkerde, wenn man sie darin auflöst. Das reine Anilin vereinigt sich bei + 12° mit 0,45 von seinem Gewicht Wassers zu einem ölartigen Liquidum, welches also 21 Proc. Wasser enthält. Zur Verwandlung des Ammoniaks in 100 Theilen von der Base in Ammoniumoxyd sind nur 9,648 Theile Wasser erforderlich, was ungefähr $\frac{1}{8}$ von der Quantität beträgt, welche es aufnimmt. Das Wasser löst von reinem Anilin um so mehr auf, je wärmer es ist, und es wird beim Erkalten in Folge der Abscheidung von Anilin milchig. Das unreine riechende Anilin verhält sich umgekehrt. Es löst sich in grosser Menge in kaltem Wasser und diese Lösung trübt sich beim Erwärmen, selbst schon durch die Wärme der Hand. Die Lösung von der riechenden Base trübt sich ebenfalls, wenn man sie mit kleinen Quantitäten Schwefelsäure oder Oxalsäure nach einander versetzt, indem sich die reine Base zuerst mit der Säure vereinigt, und das weniger reine sich in Tropfen abscheidet. Die Flüssigkeit wird erst dann klar, wenn die Säure im Ueberschuss hinzukommt. (Man findet nicht angegeben, dass dieser Umstand angewandt

worden ist, um das riechende Oel allein oder weniger mit Anilin gemengt abzuscheiden. Es scheint klar zu sein, dass dieses Oel ebenfalls eine Basis ist, aber schwächer als Anilin. Durch Sättigung des unreinen Anilins bis zu $\frac{3}{4}$ mit Schwefelsäure oder mit Oxalsäure und nachherige Destillation dürfte die schwächere Basis weniger mit Anilin gemengt und zuletzt vielleicht rein erhalten werden können).

Die Lösung des Anilins in Wasser reagirt nicht alkalisch auf Curcuma- oder geröthetes Lackmuspapier, aber sie verwandelt die violette Farbe der Dahlia deutlich in eine grüne. Wasserhaltiges Anilin wirkt auch nicht auf geröthetes Lackmuspapier, aber es bewirkt einen weissen Rauch, wenn man ein in Salzsäure oder in starke Salpetersäure getauchtes Glasrohr in seine Nähe bringt.

Das Anilin lässt sich nach allen Verhältnissen mit Wein- und Holzalkohol, Aceton, Aldehyd, Kohlensulfid, fetten und flüchtigen Oelen mischen. Aether zieht es aus seiner Lösung in Wasser aus.

In der Wärme löst es Schwefel in grosser Menge auf, und dieser schiesst daraus beim Erkalten in glänzenden Prismen an. Phosphor löst sich ebenfalls darin auf, aber weniger; Arsenik ist darin unlöslich. Eine Einwirkung von Selenium darauf wurde nicht versucht. Es löst Campher und Colophon, aber nicht Copal auf. Auf Kautschuck hat es, selbst im Sieden, wenig Wirkung. Es coagulirt Eiweiss.

Die blaue Farbe, welche das Anilin mit unterchlorigsaurer Kalkerde hervorbringt, entsteht auch durch Anilinsalse. Sie ist vorübergehend; die Flüssigkeit überzieht sich bald nachher mit

einer schillernden Haut, und die Farbe geht in schmutzig Roth über. In Alkohol zeigt sich diese Reaction weniger und in Aether gar nicht. War das Anilin mit Leukolin gemengt, so scheiden sich braune Tropfen auf der Oberfläche der blauen Flüssigkeit ab. Ein Zusatz von viel Ammoniak verhindert die blaue Reaction. Runge hat noch eine, sein Kyanol auszeichnende Reaction angeführt, dass nämlich die Salze davon Tannenholz tief gelb färben sollen. Die Angabe ist richtig, aber sie findet nach Hofmann auch mit den Salzen von Leukolin, Coniin, Sinammin, Chinolin und Naphtalidin statt. Die letzteren geben eine noch tiefere Farbe als das Anilin.

Die Chromsäure gibt mit Anilin und dessen Salzen einen Niederschlag, der nach einer ungleichen Concentration grün, blau oder schwarz ist. Das Naphtalidin und seine Salze gibt ihn ebenfalls.

Das Anilin scheint kräftig auf lebende Thiere einzuwirken. Ein Kaninchen, dem ½ Gramm davon mit 1½ Gramm Wasser verdünnt eingegeben wurde, bekam heftige klonische Krämpfe, denen sehr erschwertes und verlangsamtes Athmen und völlige Lähmung mit erweiterten Pupillen folgte. Nach 24 Stunden war der Normalzustand noch nicht zurückgekehrt, das Thier wurde getödtet, aber es fand sich beim Oeffnen desselben nichts Bemerkenswerthes. Auf die Augen gestrichen bewirkte es umgekehrt eine Zusammenziehung der Pupille.

Anilinsalze. Das Anilin gibt im reinen Zustande neutrale und krystallisirende Salze mit den meisten Säuren, und es entwickelt Wärme bei

seiner Vereinigung damit. Aber so lange das riechende Oel eingemengt ist, erhält man sie mit mehreren Säuren nicht krystallisirt. Regelmässig angeschossen erhält man sie am besten aus Alkohol, oder beim langsamen Erkalten einer gesättigten Lösung in siedendem Wasser. Diese Salze sind farblos, aber sie werden in der Luft bald rosenroth, besonders wenn sie feucht sind. Es bringt, gleichwie Ammoniumoxyd, theils Doppelsalze hervor und theils Salze, worin sich das neutrale Salz von einer anderen Basis mit dem Anilin vereinigt hat. In die Verbindungen mit Salzbildern geht das Aequivalent Wasserstoff ein, welches zur Verwandlung des Ammoniaks in Ammonium erforderlich ist, und in die Verbindungen mit Sauerstoffsäuren tritt das Atom Wasser ein, welches zur Verwandlung des Ammoniaks in Ammoniumoxyd nöthig ist. Das Anilin wird durch Alkalien, selbst durch Ammoniak ausgetrieben, aber es treibt das letztere im Sieden aus. Es schlägt die beiden Oxyde des Eisens, die Thonerde und das Zinkoxyd nieder, aber es fällt nicht die Salze von Mangan, Kobalt, Nickel, Blei, Quecksilberoxydul, Silberoxyd und Chromoxyd. Durch Galläpfel-Infusion wird es in braunen Flocken gefällt, die sich in siedendem Wasser und in Alkohol auflösen.

Salzsaures Anilin wird aus reinem Anilin mit Salzsäure sogleich in Gestalt eines Krystallbrei's erhalten. Das unreine riechende Anilin gibt einen zähen Syrup, der kaum Merkmale von Krystallen gibt. Die rohe Basis theilt sich, wenn man sie in Aether löst und die Lösung mit Salzsäuregas oder mit ein wenig höchst concentrirter

Salzsäure versetzt, in eine Lösung von dem Oel in Aether und darunter in ein zähes Liquidum von dem unreinen Salze. Das reine Salz ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, woraus es in feinen Nadeln anschiesst, welche einen stechenden Geschmack haben. Es kann unverändert sublimirt werden.

Salzsaures Anilin gibt mit *Platinchlorid* ein schwer lösliches orangegelbes Doppelsalz, zu dessen Bildung aber ein wenig Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt werden mus. Bei einem Ueberschuss an Anilin entstehen Zersetzungs-Phänomene. Wird das salzsaure Anilin vor dem Hinzusetzen des Chlorids mit seinem gleichen Volum Alkohol vermischt, so schlägt es sich nicht sogleich nieder, sondern das Salz krystallisirt nach einer Weile in schönen feinen Nadeln, die wenig löslich sind in Alkohol, und noch weniger in einem Gemische davon mit Aether. Das Salz besteht aus $Pt\,Cl^2 + NH^4\,Cl + C^{12}\,H^8$.

Mit *Quecksilberchlorid* gibt das Anilin eine unlösliche Verbindung. Aus einer Lösung des Chlorids in Wasser scheidet sie sich pflasterähnlich ab und schwimmt dann oben auf, aber aus einer Lösung in Alkohol schlägt sie sich pulverförmig nieder, worauf sie bald krystallinisch wird. Das Salz behält bei $+ 100^0$ seine Farblosigkeit, aber ein wenig Anilin fängt an wegzugehen. Es besteht aus $3Hg\,Cl + NH^3\,C^{12}\,H^8$. Beim Kochen mit Wasser geht Anilin daraus weg, und das Salz wird gelb. Die siedend abfiltrirte Lösung setzt beim Erkalten ein wenig, dem Ansehen nach unverändertes Quecksilberchlorid-Anilin ab. In siedendem Alkohol löst es sich in geringer Quan-

feuchtet und schwefligsaures Gas dagegen strömen lässt.

Salpetersaures Anilin wird aus Anilin mit einer etwas verdünnten Salpetersäure erhalten und krystallisirt in concentrischen Nadeln, die durch Pressen zwischen Löschpapier trocken erhalten werden können. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt es zuerst und darauf sublimirt es sich in Gestalt eines blumigen Ueberzugs auf dem Glase. Beim raschen Erhitzen geht zuerst ein wenig Anilin weg, darauf wird Stickoxydgas entwickelt und die Masse verkohlt. Die Mutterlauge, aus welcher sich das Salz abgesetzt hat, ist roth, wie eine Kobaltlösung, und beim Verdunsten bildet sich an den Rändern eine blaue Efflorescenz. Wird das Anilin mit einer zu starken Salpetersäure vermischt, so erstarrt das Gemenge zu einer rosenrothen Krystallmasse.

Pikrinsalpetersaures Anilin wird erhalten, wenn man die Lösung der Säure in Alkohol mit Anilin versetzt. Das Salz bildet einen citrongelben Niederschlag, der sich in siedendem Alkohol auflöst und beim Erkalten daraus wieder anschiesst.

Phosphorsaures Anilin krystallisirt sogleich, wenn Anilin mit einer nicht zu sehr verdünnten Phosphorsäure in Berührung kommt. Es löst sich sowohl in Wasser als auch in Alkohol.

Chlorigsaures Anilin. Es ist nicht recht sicher, dass das Salz, welches beim Vermischen einer Lösung von salzsaurem Anilin mit einigen Tropfen von der nach Millon's Methode bereiteten chlorigen Säure erhalten wird, und wodurch das Ganze zu einem blauen Brei erstarrt, wirklich diesen Namen bekommen muss. Fritzsche



bereitete es aus Salzsäure und chlorsaurem Kali, indem er Anilin hinzusetzte, wo es dann nach einer Weile in Gestalt von veilchenblauen Flocken niederfiel. Er gibt dafür die Formel $C^{24}H^{20}N^{4} + \dot{C}l$. Es kann wohl in Frage gestellt werden, ob diese Formel richtig ist. Aber sicher ist, dass wenn man es nach dem Auswaschen in Kali oder in Ammoniak auflöst, ein Chlorgehalt in der Lösung nachgewiesen werden kann. Wird Anilin in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit starker Salzsäure vermischt, dann bis zum Sieden erhitzt und allmälig Blättchen von chlorsaurem Kali hinzugesetzt, so erhält man, ohne dass sich die Flüssigkeit blau färbt, goldglänzende Schuppen, die sich leicht mit Wasser auswaschen lassen und welche Chloranil sind $= C^{6}Cl^{4}O^{2}$ (Jahresb. 1842, S. 380).

Mit *Kohlensäure* lässt sich das Anilin nicht vereinigen.

Oxalsaures Anilin schiesst aus einer im Sieden gesättigten Lösung in Wasser in sternförmig vereinigten, schiefen, rhombischen Prismen an, welche wasserfrei sind. Es wird am leichtesten erhalten, wenn man Oxalsäure in Alkohol auflöst und die Lösung mit Anilin sättigt, wodurch sie sich in einen Brei von kleinen Krystallen verwandelt, die mit Alkohol ausgewaschen und dann ausgepresst werden. Es ist sehr leicht auflöslich, besonders in warmem Wasser, wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Aether Die Lösung in Wasser wird gern sauer, färbt sich bald in der Luft und schlägt ein braunrothes Pulver nieder. Bei + 100° verliert das Salz Anilin und wird dadurch gelb.

Anilin krystallisirt nicht.
Anilin schiesst aus seiner in der
n Lösung in Wasser in langen
,

oducte vom Anilin. a. Mit
Anilin allein oder in Wasser
, so verwandelt es sich in
Theer aussieht. Destillirt
, so geht mit den Wasser-
irender Körper über, wel-
orindatmit ist, und nach-
gangen ist und das blosse
ein gelbes Oel, welches
welches desselben Che-
ist (Jahresb. 1842, S.
lorophenisinsäure. Be-
Anilin mit starker Salz-
chlorsaurem Kali, so
ung, und man erhält
örper, der beim Auf-
zurücklässt. Wird
eingetrocknet und
ein wenig Chlor
Salzsäure, und in
gechlorte Chlor
Chlorophenus

n eine Lösung
wasser, so er
ch in's Blau
nachher kry
sche's Bro
resb. 1844

c. *Mit Salpetersäure.* Wasserfreies Anilin färbt sich, wenn man es mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure vermischt, augenblicklich tief und besonders schön blau; diese Farbe geht bei der gelindesten Erhitzung in Gelb über, darauf beginnt eine heftige Einwirkung, die zuweilen mit Explosion endigt. Die Flüssigkeit durchläuft alle Farbennüançen, bis ins tiefste Scharlachroth, und setzt zuletzt rothe tafelförmige Krystalle ab, welche Pikrinsalpetersäure sind. Laurent's Nitrophenissäure bildet sich dabei nicht.

d. *Mit übermangansaurem Kali* in Auflösung erstarrt das Anilin zu einem Brei von Mangansuperoxyd. Die Flüssigkeit enthält Oxalsäure und Ammoniak.

e. *Mit Kalium.* Wasserfreies Anilin löst Kalium unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, und verwandelt sich damit in einen violetten Brei, auf dem Tropfen von unverändertem Anilin stehen. Die Natur dieser Verbindung ist noch nicht untersucht worden. Cyankalium bildet sich dabei nicht. Aber dies entsteht, wenn man Kalium in dem Gase von Anilin erhitzt, und kann aus der dabei sich bildenden schwarzen kohligen Masse ausgezogen werden.

Leukolin.

Leukolin beträgt $\frac{2}{8}$ von der Quantität von Basis, welche aus dem Steinkohlenöl erhalten wird. Es wird rein erhalten, wenn man, bei der Destillation des Oels allein oder mit Wasser, das besonders aufsammelt, was zuerst übergeht, so lange das Destillat durch unterchlorigsaure Kalkerde blau wird. Von fremden Oelen und von Wasser wird es auf dieselbe Weise, wie das Anilin, befreit.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,12):

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	82,666	18	83,109
Wasserstoff	6,262	16	6,091
Stickstoff	11,072	2	10,800.

$= NH^3 + C^{18}H^{10}$. Atomgewicht = 1639,04.

Das nach der oben angeführten Reinigungsmethode gewonnene Leukolin hat gewöhnlich einen schwachen Stich ins Gelbe. Um es farblos zu erhalten, fällt man eine Auflösung von Quecksilberchlorid in Alkohol mit Leukolin, und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag durch Wasserstoffsulfid in Wasser, verdunstet das dabei in der Lösung erhaltene salzsaure Leukolin, und destillirt das Salz mit Kalihydrat. Das Uebergehende ist bis auf den letzten Tropfen farblos.

Es ist ein ölähnliches Liquidum von angenehmem Geruch, der an Bittermandelöl erinnert, und von einem sehr brennenden Geschmack. Es erhält sich bei — 20° flüssig. Sein Siedepunkt = + 239°. Sein specif. Gewicht = 1,081 bei + 10°. Es bricht das Licht stärker als Anilin, und der Brechungscoëfficiant ist 1,645, gleich mit dem vom Kohlensulfid. Es ist ein gänzlicher Nichtleiter für die Electricität. Es reagirt, wie Anilin, nur auf die violette Farbe der Dahlia alkalisch.

Es absorbirt Sauerstoff aus der Luft, wird dadurch gelb und verharzt, und lässt dann aus dieser Ursache einen gelben Rückstand, wenn man es destillirt. Es kann entzündet werden und brennt mit leuchtender und rusender Flamme.

In Gasform verträgt das Leukolin das Glühen,

und es kann durch glühende kaustische Kalkerde geleitet werden, ohne dass es sich zersetzt.

Es löst sich wenig in kaltem und etwas mehr in siedendem Wasser, und wird daraus von Aether aufgenommen. Lässt sich nach allen Verhältnissen mit Wein- und Holzalkohol, Aether, Aldehyd, Aceton, Kohlensulfid, fetten und flüchtigen Oelen vermischen. Gegen Schwefel, Phosphor, Arsenik, Colophonium, Copal, Campher und Kautschuck verhält es sich ähnlich, wie Anilin. Aber es fällt nicht Eiweiss.

Auf lebende Thiere wirkt es ähnlich, wie Anilin, aber bedeutend weniger heftig. Mit Salzen gibt es die beim Anilin beschriebenen Reactionen, ausser mit unterchlorigsaurer Kalkerde, wodurch es nicht blau wird. Mit Galläpfel-Infusion gibt es einen braungelben Niederschlag.

Leukolinsalze. Es versteht sich von selbst, dass hier, gleichwie bei dem Anilin, in die Haloidsalze 2 Atome Wassertoff und in die Sauerstoffsalze 1 Atom Wasser eintreten. Diese Salze krystalliren weit weniger leicht, wie die vom Anilin. Die Salze sind geruchlos. Alkalien scheiden daraus das Leukolin in Gestalt eines Coagulums ab, welches sich allmälig zu einem Oel umändert. Ammoniak treibt es in der Kälte aus und in der Wärme wird Ammoniak dadurch ausgetrieben. Setzt man Anilin zu einem Leukolinsalz, so entwickelt sich sogleich der Geruch nach Leukolin, so dass also dieses eine schwächere Basis als Anilin sein muss.

Salzsaures Leukolin trocknet im luftleeren Raume zu einem dicken Syrup ein. Aus einer Lösung in Aether kann man jedoch, wenn Salz-

säuregas hineingeleitet wird, Merkmahle von Krystallen erhalten.

Mit Platinchlorid schlägt sich aus salzsaurem Leukolin ein krystallinisches hellgelbes Doppelsalz nieder, welches etwas löslich in Wasser ist, aber fast unlöslich in Alkohol und in Aether. Es löst sich etwas in Salzsäure. Durch freiwillige Verdunstung wird es sowohl aus dieser Lösung als auch aus der in Wasser in warzenförmigen Krystallen erhalten. Es ist $= PtCl^2 + NH^4ClC^{18}H^{10}$.

Mit Quecksilberchlorid vereinigt es sich zu einer butterartigen Masse. War das Chlorid in Alkohol aufgelöst worden und die Lösung nicht zu stark, so schlägt es sich in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers nieder, welches aus $2HgCl + NH^3 C^{18} H^{10}$ besteht.

Das salzsaure Leukolin vereinigt sich mit Zinnchlorür zu einem Doppelsalze, welches sich in Gestalt eines gelben Oels niederschlägt und nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

Das Leukolin fällt Chlorantimon und vereinigt sich damit. Wird der Niederschlag in siedender Salzsäure aufgelöst, so schiesst daraus beim Erkalten ein Doppelsalz in Krystallen an.

Schwefelsaures Leukolin bildet einen Syrup. Vermischt man die Lösung von Leukolin in Aether mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich das Salz in Gestalt einer zähen Flüssigkeit ab und nimmt, wenn man diese unter dem Aether in einer verschlossenen Flasche stehen lässt, allmälig eine krystallinische Beschaffenheit an. Durch Auflösen in wasserfreiem Alkohol wird es regelmässig angeschossen erhalten, aber die Krystalle zerfliessen.



Salpetersaures Leukolin. Verdünnte Salpetersäure vereinigt sich mit Leukolin zu einer gelben Lösung, welche beim Verdunsten im luftleeren Raume ziemlich leicht in farblosen, concentrischen Nadeln anschiesst, die in Wasser und in Alkohol leicht auflöslich sind. Aus dem letzteren schiesst das Salz nicht an. Es ist unlöslich in Aether. Das Salz wird in der Luft nach einiger Zeit blutroth. Beim gelinden Erhitzen schmilzt es, und es kann dann zu kleinen Krystallsternen sublimirt werden.

Pikrinsalpetersaures Leukolin ist dem Anilinsalze ganz ähnlich.

Oxalsaures Leukolin krystallisirt schwierig zu einer zugleich butterartigen und strahligen Masse. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Dieser Umstand gibt eine leichte Methode, das Anilin von Leukolin zu scheiden. Man löst Oxalsäure in Alkohol und sättigt mit dieser Lösung die Lösung der gemengten Basen in Alkohol und in Aether. Nach einer Weile hat sich alles gebildete oxalsaure Anilin krystallinisch abgesetzt. Das Leukolinsalz bleibt mit sehr wenig von dem Anilinsalze in der Auflösung zurück.

Das Leukolin erhitzt sich mit fester Chromsäure bis zur Entzündung. Von aufgelöster Chromsäure wird es verharzt. Mit Salzsäure und chlorsaurem Kali bildet es in der Wärme ein brandgelbes Oel, welches beim Erkalten erstarrt, in Wasser unlöslich ist, aber löslich in warmem Alkohol, aus dem es beim Erkalten in amorphem Zustande wieder niederfällt. Mit Chlor erhitzt sich das Leukolin und wird dadurch in ein schwarzes Harz verwandelt. Brom bewirkt eine ähn-

liche Veränderung. Jod löst sich darin auf, aber es gibt damit keine Krystalle, wie mit Anilin. Rauchende Salpetersäure wirkt wenig darauf ein; man kann es mehrere Male darüber abdestilliren, und man behält dennoch den grössten Theil von salpetersaurem Leukolin übrig. Durch anhaltendes Kochen mit einem grossen Ueberschuss davon wird es in ein Harz verwandelt, welches sich in Kali auflöst, aber es bildet sich dabei keine Pikrinsalpetersäure. Mit übermangansaurem Kali werden Mangansuperoxyd, Oxalsäure und Ammoniak gebildet. Kalium löst sich darin mit Entwickelung von Wasserstoffgas auf, aber die Verbindung ist ungefärbt.

Die Arbeit von Laurent über die Metamorphosen-Producte des Naphtalins, welche ich im ...en Jahresberichte, S. 529, anzeigte, ist nun ... rem ganzen Umfange mitgetheilt worden *). ... eine Streitschrift und zugleich eine Auf... von allen Metamorphosen-Producten des ...ns mit Chlor, Brom und Salpetersäure, ...sen verschiedene neue, enthaltend meh...erien, und zuletzt eine Theorie, gegrün... Laurent's eigenthümliche Ansichten, ... über diese, sondern auch über die ...ie, wobei es aber nicht seine Absicht ...heorie mit den angenommenen einfa...n in der unorganischen Chemie über...n machen, sondern umgekehrt sucht ...neue Theorie für letztere diese mit ... der Metamorphosen-Producte in

*) ... et Industrielle. XI, 361. XII, 193.

Einklang zu bringen. Diejenigen, welche davon Kenntniss zu nehmen wünschen, muss ich auf die Arbeit selbst verweisen.

Destillations-Producte vom Bernstein.

Ueber die Producte der trocknen Destillation des Bernsteins ist eine Arbeit von Pelletier und Walther*) mitgetheilt worden, wiewohl unterbrochen durch den Tod des Ersteren. Die Destillation des Bernsteins theilt sich in drei Abtheilungen. In der ersten bläht sich der Bernstein auf, gibt Bernsteinsäure, Wasser und ein flüchtiges Oel, anfangs dünnflüssig und wenig gefärbt, nachher braun und butterartig. Diese Abtheilung endigt mit dem Schmelzen des Bernsteins. Der Rückstand befindet sich dann in dem Zustande, worin er zu Bernsteinfirniss angewandt wird. Die zweite Abtheilung betrifft die Zersetzung des geschmolzenen Bernsteins. Das geschmolzene Harz kommt, wenn man es dann stärker erhitzt, in's Sieden und gibt eine Menge von einem flüssigen gelblichen Brandöl, mit Zurücklassung einer etwas aufgeschwollenen, kohleähnlichen Masse. Darauf folgt die dritte Abtheilung, wenn man diese Masse so erhitzt, dass das Gefäss glüht, wodurch sich ein fester gelber Körper von Wachsconsistenz sublimirt, L. Gmelin's Bernsteincampher, mit Zurücklassung von Kohle.

Dieser gelbe Körper besteht aus drei verschiedenen: einem harzartigen, der durch Aether ausgezogen werden kann, wobei ein gelber schuppiger Körper ungelöst zurückbleibt; dieser, wel-

*) Ann. de Chem. et de Phys. IX, 89. Diese Arbeit ist schon im Jahresberichte 1840, S. 628, angedeutet worden.

cher nun der eigentliche Bernsteincampher wäre, lässt, wenn man ihn mit so kleinen Portionen wasserfreien Alkohols, dass sie nicht hinreichen ihn völlig aufzulösen, nach einander auskocht, einen immer gelber werdenden Körper ungelöst zurück; die Lösung setzt Krystallschuppen ab, welche zuerst gefärbt sind, aber nachher aus den folgenden Lösungen immer gelber werden; was in dem Alkohol aufgelöst bleibt, gibt beim Verdunsten ähnliche Schuppen, die noch weniger gefärbt und selbst farblos sind, mit einem Wort, es besteht das in Aether Unlösliche offenbar aus zwei Körpern, einem farblosen, der in Schuppen krystallisiren kann und in Alkohol auflöslicher ist, und einem gelben, der viel weniger darin auflöslich ist, und welcher das färbt, was beim Erkalten anschiesst. Wenn es auch nicht glückt, das Ganze in diese beiden zu scheiden, so gelingt es doch, durch wiederholte Behandlungen mit wasserfreiem Alkohol kleine Portionen von einem jeden in reinem Zustande zu bekommen.

Der *gelbe Körper* ist unlöslich in Wasser und kaum löslich in siedendem wasserfreiem Alkohol und in Aether. Er wird mehr pulverförmig als krystallinisch erhalten, schmilzt bei $+ 240^{0}$, sublimirt sich in noch höherer Temperatur aber mit partieller Zersetzung. Schwefelsäure greift ihn in der Kälte nicht an, aber in der Wärme löst er sich darin auf, während sich die Säure dunkelblau färbt mit einem Stich in's Grüne. Salpetersäure verwandelt ihn im Sieden in einen rothen harzähnlichen Körper. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff	. .	94,4
Wasserstoff	. .	5,8

Er ist also Chrysen, entdeckt und dargestellt von Laurent aus Theer (Jahresb. 1839. S. 462).

Die *farblosen Krystalle* betragen den grössten Theil von dem in Aether unlöslichen Rückstande. Dieser Körper ist weiss, geruchlos, krystallisirt, wenig löslich in kaltem wasserfreien Alkohol und auch in Aether, aber mehr als der vorhergehende Körper. Er schmilzt bei + 160°, destillirt bei einer Temperatur über + 300° und geht wie ein Wachs über. Er löst sich in fetten und flüchtigen Oelen. Schwefelsäure löst ihn in der Kälte nicht auf, aber in der Wärme färbt sie sich dadurch tief und rein dunkelblau; beim Verdünnen verschwindet die Farbe, die aber durch Concentrirung wiederkehrt. In stärkerer Hitze zersetzen sie sich einander. Salpetersäure verwandelt ihn im Sieden in einen gelben harzähnlichen Körper. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff .	95,6	95,3	95,8
Wasserstoff .	5,6	5,8	5,5

Er ist also das mit dem Chrysen isomerische Idrialin (Jahresb. 1834, S. 179). Für Diejenigen, welche ihn nicht als Idrialin betrachten wollen, schlagen sie den Namen Succisteren vor.

Das von dem Aether aufgelöste Harz wurde nicht untersucht. Die in der zweiten Periode der Bernsteindestillation übergehende Oele sind Gemenge von mehreren; sie enthalten keinen Sauerstoff und haben verschiedene Siedepunkte, von + 130° bis + 400°. Ihre Zusammensetzung schwankt um die des Terpenthinöls. Durch con-

centrirte Säuren, besonders durch concentrirte Schwefelsäure werden sie verändert. Die zuerst übergehenden werden durch Schwefelsäure und durch Absorption von Salzsäuregas blau, mit welchem letzteren sie aber keine campherähnliche Verbindung bilden. Die letzteren nehmen diese Farbe nicht an. Säuren verändern sie im Uebrigen, gleichwie das Terpenthinöl und mehrere Brandöle. Das Minimum von dem gefundenen Kohlenstoff war 88,62 Proc., das Maximum = 90,49 Proc. Dieses letztere Oel hatte seinen Siedepunkt über + 400°. Ich erinnere hier im Uebrigen an Elsner's Analyse des Succineupions im vorigen Jahresberichte, S. 562.

Destillations-Producte vom Guajacharz.

A. Sobrero d. J.*) hat das Guajacharz einer trocknen Destillation unterworfen, und dadurch ein Brandöl erhalten, welches aus einem indifferenten und einem sauren Oel besteht. Bei der Rectification in Wasserstoffgas enthielt das erste Drittheil das indifferente Oel, während sich der Siedepunkt auf + 210° erhöhte. Dann wurde die Vorlage gewechselt, und die letzteren $\frac{2}{3}$, welche ihren Siedepunkt unveränderlich behielten, waren das saure Oel, welches er *Pyroguajaksäure* (Ac. pyrogaïque) nennt. Es ist farblos, hat den Geruch des angebrannten Guajacharzes, schmeckt pfefferartig, Nelken ähnlich, hat 1,119 spec. Gewicht bei + 22°, siedet bei + 210° und sein Gas hat 4,898 specif. Gewicht. Es ist wenig löslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Es absorbirt Sauerstoff aus der Luft, wird da-

*) Journ. de Pharm. et de Ch. IV, 381. — Ann. d. Chem. u. Pharmac. XXX, 19.



durch gelb, roth und zuletzt trübe. Es muss daher in Wasserstoffgas oder in Kohlensäuregas destillirt werden. Es löst sich in kaustischem, aber nicht in kohlensaurem Alkali. In dieser Auflösung oxydirt es sich noch rascher, und fängt bald darauf an, Kohle (?) abzusetzen. Seine Lösung in Alkohol reducirt Gold und Silber aus ihren Salzen und verwandelt Oxydsalze in Oxydulsalze. Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure, und Chlor in einen krystallisirten, chlorhaltigen schmelzbaren Körper, der leicht zu langen Nadeln sublimirt werden kann. Die Auflösung der Säure in Alkohol gibt in basischem essigsauren Bleioxyd einen weissen Niederschlag, der dem Chlorsilber ähnlich ist, bei + 100° schmilzt und durchsichtig und spröde erstarrt, wie ein Harz. Das Bleisalz ist in Alkohol auflöslich und wird daraus durch Wasser oder durch Verdunstung gefällt. Die Säure besteht, wenn C = 75,9, aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	68,68	15	68,70
Wasserstoff	6,83	18	6,87
Sauerstoff	24,49	4	24,43.

$= C^{15}H^{18}O^{4}$, was er $= \dot{H} + C^{15}H^{16}O^{3}$ betrachtet, und das Bleisalz besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	25,55	15	25,41
Wasserstoff	2,30	18	2,54
Sauerstoff	9,45	4	9,05
Bleioxyd	62,70	2	63,00,

$= 2\dot{P}b + C^{15}H^{16}O^{3} + \dot{H}$. Wird das specif. Gewicht der Säure in Gasform nach dieser Zusammensetzung berechnet, mit der Annahme, dass

sich die 37 Volumen zu 4 Vol. condensirt haben, so erhält man 4,53.

Destillations-Producte vom Drachenblut.

Glénard und Boudault*) haben das Drachenblut einer trocknen Destillation unterworfen. Es schmilzt zuerst und gibt fast bis zu + 210° nur ein saures Wasser. Darüber hinaus fängt es an stärker zersetzt zu werden, wobei sich Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas (?) entwickeln. Es geht ein weisser Rauch über, der sich zu einem rothen ölartigen Körper condensirt, und in der Retorte bleibt eine poröse Kohle zurück. Man setzt Chlorcalcium zu dem Destillate, damit sich das Oel besser daraus abscheidet. Bei der Destillation von diesem geht zuerst ein Oel über, welches leichter als Wasser ist, darauf folgt ein in Wasser untersinkendes Oel, und zuletzt kommen Krystalle, welche Naphtalin zu sein scheinen. In der Retorte bleibt ein rothes Pech zurück.

Das leichtere Oel lässt, wenn man es ein Paar Mal mit Wasser und dann ein Mal über Chlorcalcium destillirt, einen weissen Körper zurück, der Perlmutterglanz besitzt, in Wasser, Alkohol, Aether und in Kalihydrat unlöslich ist, der aber beim Erhitzen verbrennt, wie ein Harz, und keinen Rückstand zurücklässt.

Das leichtere flüchtige Oel, welches sie *Dracyl* nennen, ist farblos, riecht wie Benzin, hat 0,78 specif. Gewicht bei + 22°, bricht das Licht sehr stark, erstarrt nicht bei — 15°, siedet zwischen + 125° und 127°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Seine Zusammensetzung ist = $C^{16}H^{20}$,

*) Ann. der Ch. und Pharm. XLVIII, 343.

sein Gas hat 3,7 specif. Gewicht; berechnet nach der Condensation von 36 auf 4 Volumen würde es = 3,65 sein.

Kalium wirkt nicht darauf. Schwefelsäure löst es in der Wärme auf. Chlor vereinigt sich damit, unter Bildung von Salzsäure, zu einer zähen Masse, welche aromatisch riecht und die Augen reizt. Sie wird durch Erhitzen zersetzt und besteht aus $C^{16}H^{15}Cl^{8}$.

Das sogenannte Dracyl bildet, wenn man es mit seiner 6 bis 8fachen Gewichtsmenge Salpetersäure behandelt, bis kein Stickgas mehr weggeht und das Liquidum wie ein röthliches Oel aussieht, nach dem Erkalten einen Brei von einer gelben flockigen Masse. Siedendes Wasser löst daraus eine neugebildete Säure auf. Das darin Unlösliche gibt, wenn man es mit Wasser destillirt, ein *flüchtiges Oel*, welches im Geruch und in seinen chemischen Verhältnissen dem Bittermandelöl ähnlich ist, aber welches Stickstoff enthält. Dasselbe löst sich in kaustischem Kali und wird daraus durch Säuren niedergeschlagen. Kali entwickelt daraus Ammoniak.

Die *Säure* schiesst aus der siedend filtrirten Lösung an und wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Sie nennen sie *Dracylsalpetersäure* (Ac. nitrodracylique). Sie wird in farblosen, feinen, prismatischen, sternförmig vereinigten Nadeln erhalten, löst sich wenig in kaltem Wasser und ist leicht löslich in Alkohol. Sie lässt sich zu Nadeln sublimiren, zersetzt kohlensaure Salze und gibt lösliche und krystallisirende Salze. Die wasserfreie Säure besteht aus $C^{16}H^{12}O^{5} + \ddot{\ddot{N}}$.

Das *Eisenoxydulsalz* ist ein weisser Niederschlag, der in der Luft roth wird. Das *Kupferoxydsalz* ist ein grüner pulverförmiger Niederschlag. Das *Bleioxydsalz* krystallisirt in weissen Nadeln, und das *Silberoxydsalz* als eine warzenähnliche Kruste. Diese Salze detoniren beim Erhitzen.

Destillations-Producte vom Glycerin.

Redtenbacher *) hat die schönen Untersuchungen über die Destillation des Glycerins publicirt, welche ich im vorigen Jahresberichte, S. 551, nach einer privatim gemachten Mittheilung anführte. Er hat sich zur Benennung der Säure, in welche das Acrolein verwandelt wird, für den Namen *Acrylsäure* entschieden. Aus dieser Abhandlung werde ich hier einige Umstände hinzufügen, welche im vorigen Jahresberichte nicht vorkommen.

Concentrirte Acrylsäure wird erhalten, wenn man acrylsaures Silberoxyd in eine Glaskugel schüttet, dieselbe in ein stark abkühlendes Gemenge einsenkt, und trocknes Wasserstoffsulfid hindurch leitet. Nachdem die erste heftigere Einwirkung stattgefunden hat, kann die Kugel aus dem Gemenge herausgezogen und die Einwirkung durch Wärme unterstützt werden. Es ist sonst schwierig kleine Verpuffungen zu vermeiden. Die Säure wird abgegossen und durch Destillation von Wasserstoffsulfid befreit, welches zuerst weggeht. Sie ist wasserklar, riecht angenehm sauer, wie Essigsäure, aber zugleich etwas brenzlich, auch in verdünntem Zustande. Sie schmeckt rein sauer und verwandelt sich durch Salpetersäure in

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLVII, 113.



Ameisensäure und in Essigsäure. Sie ist = H $C^6H^6O^5$. Die Verwandlung in diese Säuren ist leicht zu verstehen. Das Hinzutreten von 6 Atomen Sauerstoff gibt 3 Atome Ameisensäure, und die Oxydation von 2 Atomen Kohlenstoff gibt 1 Atom Essigsäure.

Acrylsaures Aethyloxyd. Concentrirte Acrylsäure gibt mit Alkohol und Schwefelsäure einen Aether, der auf ähnliche Weise wie Essigäther abgeschieden werden kann. Dieser Aether roch wie ein Gemeng von Ameisensäure-Aether und von Meerrettig. Die Zusammensetzung war die des Ameisensäure-Aethers. Ein anderes Mal wurde der Aether aus einem sehr reinen acrylsauren Salz, Alkohol und Schwefelsäure bereitet. Der dadurch erhaltene Aether war wasserklar, nicht sehr dünnflüssig, von angenehmem Geruch und siedete bei + 63°. Ueber geschmolzenes Chlorcalcium gestellt, zog dieses Wasser aus und wurde durchscheinend und krystallinisch. Nachdem das Chlorcalcium 12 Stunden lang mit dem Aether in einer verschlossenen Flasche in Berührung gewesen war, war das krystallisirte Salz weiss, pulverartig und in den Aether aufgeschlämmt geworden. Der Aether war nun dünnflüssig, hatte aber seinen Geruch nicht verändert. Die Analyse wies aus, dass er in essigsaures Aethyloxyd verwandelt worden war.

Redtenbacher leitet diese Metamorphose von einem Ueberschuss an Kalkerde in dem Chlorcalcium her. Von 2 Atomen Acrylsäure und 3 Atomen Wasser entstehen 3 Atome Essigsäure. Wenn sich folglich 2 Atome acrylsaures Aethyloxyd, 3 Atome Wasser und 1 Atom Kalkerde berühren,

so entstehen 2 Atome essigsaures Aethyloxyd und 1 Atom essigsaure Kalkerde.

Disacron. Wenn Acrolein lange Zeit mit Wasser in Berührung bleibt, oder wenn das wasserfreie Acrolein längere Zeit, z. B. ein oder zwei Jahre lang aufbewahrt wird, so entsteht ein weisser flockiger Körper. Ich führte im letzten Jahresberichte an, dass sich, wenn die Luft sparsamen Zutritt hat, gleichzeitig in der Flüssigkeit ein Gemenge von Essigsäure, Ameisensäure und Acrylsäure bildet. Diesen weissen Körper hat Redtenbacher *Disacryl* genannt, welchen Namen ich in *Disacron* zu verändern vorschlage, weil die Endigung *yl* in der Pflanzenchemie ein Radical bezeichnet, während dagegen dieser Körper ein Oxyd ist.

Um das Disacron rein zu bekommen, braucht man es nur auszuwaschen und zu trocknen. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde es zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,12):

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	60,721	10	60,651
Wasserstoff	7,394	14	7,051
Sauerstoff	31,885	4	32,298.

Es ist also klar, dass wenn aus 2 Atomen Acrolein, $= C^{12}H^{16}O^{4}$, $C^{2}H^{2}$ durch Oxydation entweder zu Ameisensäure, Acrylsäure oder Essigsäure abgehen, 1 Atom Disacron übrig bleibt.

Dieser Körper verwandelt sich durch Trocknen in ein feines, weisses, leichtes Pulver, ist idioëlektrisch, geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Kohlensulfid, fetten und flüchtigen Oelen, Säuren und Alkalien. Im Schmelzen vereinigt er sich mit Kali, un



Säuren schlagen daraus wieder weisse Flocken nieder.

Er erhielt einmal einen anderen Körper, der in seinem Aeusseren dem vorhergehenden ganz ähnlich war, aber bei + 100° zu einer blassgelben harzähnlichen Masse schmolz, und welcher sich in Alkohol, Aether und in Kali auflöste. Er wurde aus $C^{20}H^{26}O^{3}$ zusammengesetzt gefunden, und scheint ein Zwischenglied von der Zerstörung des Acroleins zu sein. Er nennt ihn *Disacrylharz* (besser Disacronharz).

Acrolharz.

Gleichwie Aldehyd durch Alkali verharzt wird, so geschieht dasselbe auch mit Acrolein. Das dadurch entstehende Harz nennt er *Acrylharz* (besser Acrolharz). Es scheint aus mehreren zu bestehen, aber die Zusammensetzung von allen kam der des Disacrons sehr nahe, so dass es den Anschein gewinnen will, dass sie damit isomerisch wären.

Destillations-Producte von Taback.

Zeise*) hat die Destillations-Producte von gewöhnlichem Rauchtaback untersucht. Er legte mehrere Pfunde Taback in eine solche eiserne Flasche, wie sie zum Versenden von Quecksilber gebraucht wird, versah dieselbe mit einem Ableitungsrohr und einer passenden Vorlage, und destillirte den Taback bei vorsichtig gesteigerter Hitze, bis zuletzt das eiserne Gefäss glühte. Ausser Gasen wurde ein rothbraunes ammoniakhaltiges Wasser und eine schwarze theerartige Masse erhalten.

Als dieser Theer von Neuem mit einem geringen Zusatz von Wasser destillirt wurde, so

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVIII, 212.

wurde ein ammoniakhaltiges Wasser erhalten, worauf ein stark riechendes hellgelbes Oel schwamm, während ein harzartiger Rücktand zurückblieb.

Der hierbei gebliebene Rückstand war schwarz, spröde und harzig. Er wurde zu Pulver gerieben und mit siedendem Wasser ausgewaschen, so lang dieses noch Schwefelsäure aufnahm und braun wurde. Das ausgewaschene Pulver war schwarzbraun. Es theilte sich durch Alkohol in ein darin unlösliches Pulver und in einen Körper, der nach der Verdunstung des Alkohols weich blieb, und welcher durch Erhitzen nicht hart und fest erhalten werden konnte. Aus diesem zog Aceton einen dunkelbraunen Körper aus, der sich beim Abdunsten des Acetons braun absetzte, welcher aber durch Waschen mit kleinen Portionen Aceton zuletzt grau wurde, und sich wie Paraffin verhielt. Dies betrug einen geringeren Theil von dem, was sich in Alkohol aufgelöst hatte.

Was sich in Aceton nicht aufgelöst hatte, besass die Eigenschaft, dass, wenn eine sehr geringe Quantität concentrirter Salpetersäure hinzugesetzt wurde, eine lebhafte Verbrennung über die ganze Masse sich verbreitete, nach deren Beendigung eine zähe graubraune Masse übrig blieb. Bleisuperoxyd und Chromsäure bewirken nichts Aehnliches.

Wir kommen nun wieder zu dem ammoniakhaltigen Wasser, welches bei der Destillation des Tabaks mit dem Theer übergeht. Nach dem Filtriren ist es braun und klar. Bei der Destillation für sich gibt es sehr wenig von demselben Oel, welches durch Destillation des Theers erhalten wird. Wird der Rückstand mit ein wenig Schwefelsäure sauer gemacht und die Destillation fort-



gesetzt, so erhält man ein stark saures Wasser. Die Säure darin wurde als Buttersäure erkannt.

Das Wasser, welches überging, als der Theer mit Wasser destillirt und dabei das Oel gewonnen wurde, enthielt buttersaures Ammoniumoxyd, und das Wasser, welches bei der Destillation des Theer-Rückstandes überging, enthielt Buttersäure.

Zeise erinnert bei dieser Gelegenheit daran, dass die neutralen Salze, welche die Buttersäure mit Kupferoxyd und mit Silberoxyd gibt, in Wasser schwer auflöslich sind, und dass sich das erstere grün und das letztere weiss niederschlägt. Das bisher beschriebene Kupfersalz war zweifach-buttersaures. Mit basischem essigsauren Bleioxyd gibt buttersaures Alkali ebenfalls einen Niederschlag.

Das bei der Destillation des Theers mit Wasser übergegangene flüchtige Oel, wenn man es wiederholt mit Wasser geschüttelt, dann mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und hierauf zweimal rectificirt hat, wobei es stets einen geringen durch Zersetzung an der Luft entstandenen theerartigen Rückstand lässt, ist fast völlig farblos, aber es färbt sich beim Zutritt der Luft und wird zuletzt braun von darin gebildetem Theer. Sein specif. Gewicht ist = 0,850, sein Siedepunkt ungefähr + 195°. Es ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender russender Flamme. Es mischt sich mit Alkohol und mit Aether, absorbirt Salzsäuregas in geringer Quantität, wird dadurch dickflüssig und rothbraun. Ammoniak macht es wieder hellgelb und dünnflüssig. Es löst Jod mit brauner Farbe auf. Er fand es aus 71,25



Kohlenstoff und 12,01 Wasserstoff zusammengesetzt, und wird der Rest als Sauerstoff angenommen, so entspricht dies der Formel $C^{11}H^{22}O^{2}$. Aber er fand auch variirende Quantitäten von Stickstoff darin, welcher auf 3 Procent stieg. Es ist sonderbar, dass dieser so umsichtige Chemiker dabei die bei der Destillation stickstoffhaltiger Körper so gewöhnlichen ölähnlichen Basen, und vor allen hier das Nikotin ganz vergessen hat.

Durch kaustisches Alkali, besonders Kali, wird es in der Wärme verharzt, unter Bildung eines aromatischen Oels, welches er mit Wasser von dem Harze abdestillirte. Wird das Oel 5 bis 6 Stunden lang mit Kalihydrat in so starker Auflösung digerirt, dass sich nicht alles Hydrat aufgelöst hat, und mit einer solchen Vorrichtung, dass sich ein von dem Oel verflüchtigender Theil wieder condensiren und zurückfliessen kann, so verwandelt sich das Oel und es entstehen daraus 1) ein wenig Ammoniak, 2) ein flüchtiges Oel, welches dem vorhergehenden nicht unähnlich riecht, dessen Siedepunkt $+ 220^{0}$ ist, worin sich Kalium nicht verändert, und welches aus 79,6 Kohlenstoff und 10,0 Wasserstoff zusammengesetzt gefunden wurde. Ist das Fehlende Sauerstoff, so kann es als aus $C^{21}H^{32}O^{2}$ bestehend angesehen werden. 3) Aus der alkalischen Masse scheidet Wasser einen schwarzen, darin unlöslichen Körper ab, und 4) aus der filtrirten alkalischen Flüssigkeit scheidet Schwefelsäure bei der Destillation Buttersäure ab. Da wasserhaltige Buttersäure ein Multiplum von CH enthält und ebenfalls auch das Oel, so ist es leicht begreiflich, dass Buttersäure daraus gebildet werden kann, während Am-

moniak und das flüchtige Oel Producte von der Zerstörung des stickstoffhaltigen Oels sind.

Das flüchtige Oel, welches oben bei der Destillation des Theers mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wurde, ist braun und reagirt sauer, aber es darf nicht mit Wasser ausgewaschen werden. Bei der Rectification mit Kalilauge gab es ein weissgelbes, dickes Oel von einem anderen Geruch. In dem Kali fand sich keine Buttersäure. Das Oel enthielt ungefähr 3 Proc. Stickstoff.

Diess sind nun die Producte, welche beim Rauchen des Tabacks hervorgebracht werden. Zeise stopfte eine Pfeife mit Taback, zündete sie an und liess mittelst eines Aspirators langsam Luft hindurch saugen. Die Producte davon leitete er bei drei Versuchen, A. durch verdünnte Schwefelsäure, B. durch Kalilauge, und C. durch ein mit Glasscherben gefülltes, gut abgekühltes Glasrohr.

In der *Schwefelsäure* schlug sich ein brauner, pulverförmiger, unlöslicher Körper nieder, ähnlich dem, welchen Alkohol aus dem mit verdünnter Schwefelsäure destillirten Theer ungelöst zurückgelassen hatte. In dem *Kali* fanden sich freies Ammoniak, Buttersäure, Brandöl, Brandharz, Kohlensäure nnd ein wenig Essigsäure. In dem Rohre wurden dieselben Producte gefunden, wie bei der Destillation in dem eisernen Gefässe.

Nikotin im Tabacksrauch.

Melsens*) hat Zeise's Versuche wiederholt, hauptsächlich in der Absicht, um Nikotin in dem Tabacksrauch zu entdecken. Er wiederholte den Versuch des künstlichen Rauchens, wozu er 4½

*) Ann. de Ch. et de Phys. IX, 465.

Kilogramm virginischen Taback anwandte, sammelte die Producte, behandelte sie mit Schwefelsäure, concentrirte die Lösung, setzte dann Kalihydrat hinzu, liess Ammoniak davon abdunsten, löste die abgeschiedene, ölähnliche, braune Base in Aether auf und reinigte sie durch Rectification über Kalihydrat, durch Behandlung mit Kalium und durch eine neue Destillation, wobei er von dieser Quantität Taback 30 Grammen Nikotin bekam, dessen Analyse ich im vorigen Jahresberichte angeführt habe. Aber es ist möglich, dass Melsens hierbei eine andere von den ölähnlichen durch Destillation gebildeten Basen eingemengt erhalten hat. Inzwischen erklären Melsens's Versuche die Wirkung des Tabackrauchs auf ungewöhnte Tabackraucher, welche so deutlich von dem Vorhandensein des Nikotins herrührt.

Aceton behandelt mit Ammoniak und mit Schwefel.

Zeise *) hat einige neue Körper beschrieben, welche durch die wechselseitige Einwirkung von Aceton, Ammoniak und Schwefel erhalten wurden. Man sättigt wasserfreies Aceton mit wasserfreiem Ammoniakgase und setzt trocknen, zu einem feinen Pulver geriebenen Schwefel im Ueberschuss hinzu. Der Schwefel löst sich allmälig auf, die Flüssigkeit wird grün, gelbbraun und caffeebraun, und wenn sich kein Schwefel mehr aufzulösen scheint, so sättigt man sie von Neuem mit Ammoniakgas und bringt wieder Schwefel im Ueberschuss hinzu. Ist sie dann mit Schwe-

*) Förhandlingar vid de Skandinaviska Naturforskarnes tredje Möte, p. 303. Daraus im Journal f. pract. Chem. XXIX, 371.



fel gesättigt, so hat man eine stark alkalische, tief braune, dickflüssige Flüssigkeit. Dieselbe ist völlig in Alkohol und in Aceton löslich, nach deren Verdunstung Aether einen Theil daraus auszieht, während ein brauner harzähnlicher Körper ungelöst zurück bleibt. Die Lösung in Aether enthält einen Körper, der daraus mit Wasser ausgezogen werden kann, und welchen Zeise *Thakceton* nennt. Aber um ihn frei von Ammoniak zu bekommen, ist es besser, Oxalsäure in Aether aufzulösen und diese Auflösung der Aetherlösung zuzusetzen, bis das Ammoniak darin gesättigt und als oxalsaures Ammoniumoxyd daraus niedergeschlagen worden ist. Dabei schlägt sich auch ein harzähnlicher Körper nieder, dessen Verbindung mit Ammoniak von dem Aether aufgelöst worden war. Dann zieht man das Thakceton aus dem Aether mit Wasser aus, setzt ein wenig schwefelsauren Kalk hinzu, um zurückgebliebenes oxalsaures Ammoniumoxyd zu zersetzen, verdunstet die Flüssigkeit bis zur Trockne, und löst das Thakceton in Alkohol auf, aus dem es dann beim Verdunsten rein zurückbleibt.

Thakceton.

Es bleibt in Gestalt eines gelbbraunen Firnisses zurück, und man erhält es nur amorph. Es zersetzt sich bei der trocknen Destillation, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, weniger reichlich in Aether. Es reagirt nicht alkalisch, wird nicht durch neutrales oder basisches essigsaures Bleioxyd gefällt, aber wohl durch salpetersaures Bleioxyd mit weissgelber Farbe, die beim Erwärmen in braun übergeht. Kali entwickelt daraus beim Erwärmen Ammoniak.

Dieser Körper veranlasst bei der trocknen De-



stillation die Bildung von vier neuen Körpern, welche Zeise *Akcethin*, *Melathin*, *Therythin* und *Elathin* nennt *).

Bei + 50° gibt er eine grosse Menge Ammoniak und Schwefelammonium, und dies dauert fort bis zu + 95°, wo dann ein dünnflüssiges, hellgelbes Liquidum übergeht, welches Wasser, Aceton, ein wenig flüchtiges Oel, Schwefelammonium und Ammoniak enthält.

Zwischen + 95° und + 120° geht ein Gemenge von braunem Oel und einem wasserhaltigen Liquidum über.

Zwischen + 120° und + 200° kommt ein dickes, braunes Oel und ein krystallinisches Sublimat, welches ein Gemenge von Schwefelammonium und mehreren Körpern mit Akcethin ist.

Ueber + 200° fängt der Rückstand an sich aufzublähen, und wenn der Versuch bei + 275° unterbrochen wird, so bleibt in der Retorte eine sehr blasige, spröde, schwarzgraue, den Coaks ähnliche Masse zurück.

Wird diese Masse nach einander mit Alkohol, Aceton, Kohlensulfid und Aether ausgezogen, so bleibt ein schwarzes Pulver zurück, welches Melathin ist.

---

*) Zeise hat diese Namen vorläufig nur als Laboratoriums-Benennungen angenommen. Er hat nicht ihre Ableitung angegeben, welche jedoch ziemlich leicht hervorleuchtet. Die Endigung *thin* ist aus dem griechischen Worte *θειον*, Schwefel, zusammengezogen; Akcethin zugleich aus Ammoniak und Aceton. Im Thakceton ist Th der Anfangsbuchstabe von Theion, ebenso im Therythin von *ἐρυθος*, roth; Melathin ist hergeleitet von *μελας*, schwarz, und Elathin von *ελαιον*, Oel.

Beendigt man dagegen die Operation bei + 200°, und zieht den dann erhaltenen Rückstand mit Aether aus, so lange dieser noch etwas auflöst, so bleibt ein braunes Pulver zurück, von dem Alkohol Melathin ungelöst zurücklässt, und aus der Lösung in Alkohol schlägt Wasser das Therythin nieder.

Wird die dabei erhaltene Aetherlösung destillirt, so erhält man zuerst reinen Aether, dann geht mit dem letzten Aether ein flüchtiges Oel über, welches darin aufgelöst ist, darauf folgt ein braunes Oel und ein wenig Wasser und zwischen + 170° bis + 200° sublimirt sich Akcethin. Dann wird die Operation unterbrochen, der Rückstand zuerst mit Aether behandelt, wodurch man eine ähnliche Lösung bekommt, wie das erste Mal, und das dabei ungelöst zurückbleibende ist ein Gemenge von Therythin und Melathin. Die Aetherlösung gibt dieselben Producte, welche eben angeführt wurden, und bei + 200° beendigt man die Destillation und wiederholt die Behandlung mit Aether noch ein Mal. Auf diese Weise kann man 6 bis 8 Mal fortfahren und neue Quantitäten von den drei Körpern erhalten.

Das aus diesen Aether-Extracten sublimirte Akcethin wird durch Auflösen in sehr wenig heissem Alkohol gereinigt, aus dem es beim Erkalten anschiesst und in noch grösserer Menge durch freiwillige Verdunstung erhalten wird. Darauf wird es mit Alkohol ein Paar Mal umkrystallisirt.

Das *Akcethin* schiesst in gelben, rhomboëdri-

schen, zuweilen ziemlich grossen, durchsichtigen und glänzenden Krystallen an, ist geruchlos und schmilzt bei + 150° zu einem klaren, dünnflüssigen, schwefelgelben Liquidum, welches in stärkerer Hitze, gleichwie Schwefel, braun und dickflüssig wird, aber seine frühere Farbe und Flüssigkeit wieder bekommt, wenn sich die Temperatur erniedrigt. In noch höherer Temperatur verflüchtigt es sich in Gestalt eines gelben Gases, es sublimirt sich völlig unverändert und hinterlässt keinen Rückstand. Wird aber das Gas durch ein stärker erhitztes Rohr getrieben, so zersetzt es sich, indem sich eine schwarze Masse absetzt, und Schwefelammonium weggeht. Es lässt sich schwierig entzünden, ist schwer löslich in Wasser, löst sich leicht in Alkohol und in Aceton, und nicht ganz so leicht in Aether. Die Lösungen sind gelb und reagiren alkalisch. Die Lösung in Wasser kann gekocht und eingedampft werden, ohne dass sich das Akcethin zersetzt, und es wird daraus regelmässig krystallisirt erhalten. In verdünnten Säuren löst es sich so, wie in Wasser, auf, auch in Salpetersäure. Wird es aber damit erhitzt, so zersetzt es sich, indem sich schwefelähnliche Flocken absetzen und Schwefelsäure durch das Kochen in der Flüssigkeit gebildet wird. Starke Kalilauge entwickelt daraus im Sieden Ammoniak. Die Lösung von Akcethin fällt nicht die Salze von Bleioxyd, Eisenoxydul und Eisenoxyd, aber salpetersaures Silberoxyd gibt, wenn man es zu einer concentrirten Lösung von Akcethin setzt, einen hellgelben, voluminösen Niederschlag, der in wenig Minuten zu einem schneeweissen Pulver zusammenfällt. Er ist etwas lös-

lich in Wasser, so dass er in einer verdünnten Flüssigkeit erst nach längerer Zeit entsteht.

In allen diesen Verhältnissen scheint man eine gepaarte Ammoniak-Verbindung zu erblicken, die in dieselbe Klasse gehört, wie Thiosinnamin. Es steht zu vermuthen, dass dieser Körper auch nach dieser Seite hin geprüft werde.

Therythin.

Das *Therythin* bleibt nach der Verdunstung der oben angeführten Alkohollösung in Gestalt eines dunkelrothen, spröden Harzes zurück. Beim Erhitzen schmilzt es etwas über + 100° ähnlich einem Harz, und bei der trocknen Destillation gibt es ein braunes Oel von widrigem Geruch und Schwefelammonium, mit Zurücklassung von einer schwer verbrennbaren Kohle. Es löst sich wenig in reinem Aether, aber es ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Kohlensulfid. Von Schwefelsäure und von Kalihydrat wird es in Menge und unzersetzt aufgelöst. Die Lösung in Alkohol fällt nicht essigsaures Bleioxyd, aber wohl salpetersaures Silberoxyd, welches einen reichlichen, rothbraunen Niederschlag hervorbringt.

Melathin.

Melathin ist ein schwarzer Körper, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Aether, Kohlensulfid und Salzsäure. Concentrirte Schwefelsäure gibt damit ein braunes Liquidum, woraus Wasser braune Flocken niederschlägt. Höchst concentrirte Salpetersäure löst es ebenfalls mit brauner Farbe auf, und Wasser schlägt aus dieser Lösung braune Flocken nieder, wobei aber die darüber stehende Flüssigkeit ihre braune Farbe behält. Starke Kalilauge zieht, wenn man sie lange Zeit damit kocht, ein wenig Schwefel aus; aber glüht man es mit Kalihydrat, so entwickelt

sich daraus eine Menge von Ammoniak, und der Rückstand enthält viel Schwefelkalium. Bei der trocknen Destillation in hoher Temperatur gibt es ein wenig Oel, aber viel Gas, reich an Kohlensulfid, während eine schwer verbrennbare Kohle zurückbleibt. Das Melathin selbst bedarf Salpeter oder chlorsaures Kali, um völlig verbrannt zu werden.

Elathin. Wird das theerähnliche Oel, welches bei der Destillation von Thakceton zwischen + 120° und + 180° übergeht, in Aether aufgelöst, die Lösung von dem Unaufgelösten abfiltrirt, mit Alkohol vermischt und dann mit Wasser geschüttelt, während von Zeit zu Zeit mehr Alkohol hinzugefügt wird, so löst sich das Akcethin in dem Wasser und in dem Alkohol auf, zugleich mit anderen Stoffen. Das, was von diesen nicht aufgenommen wird, ist ein ölartiges, alkalisches Liquidum, welches abgeschieden und mit einer Lösung von Oxalsäure in Aether vermischt wird, bis das Ammoniak dadurch neutralisirt worden ist, worauf man das dadurch niedergeschlagene oxalsaure Ammoniumoxyd davon abfiltrirt. Darauf wird es mit neuen Portionen Wasser geschüttelt, bis sich dieses nicht mehr gelb färbt. Alsdann wird es durch geschmolzenes Chlorcalcium von Wasser befreit und rectificirt. Sobald aller Aether übergegangen ist, wird die Vorlage gewechselt und die Destillation fortgesetzt, wo dann zwischen + 140° und + 150° ein klares Oel überdestillirt, welches besonders aufgefangen wird, und, wenn die Temperatur über + 150° gestiegen ist, wird die Vorlage gewechselt, indem das dann übergehende braun wird, und sich in der

Retorte Merkmahle von anfangender Zersetzung der Masse zeigen.

Das zwischen + 140° und + 150° übergehende Oel hat den Namen *Elathin* erhalten. Seine grösste Merkwürdigkeit ist sein starker und nicht auszuhaltender Geruch nach Katzenharn, so völlig damit übereinstimmend, dass man nur schwer die Vermuthung unterdrücken kann, der des letzteren rühre von darin aufgelöstem Elathin her.

Das Elathin ist braungelb, durchsichtig, leichter als Wasser, worin es sich nicht auflöst, wird bei der Destillation partiell zersetzt, brennt mit rusender Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Kalihydrat greift seine Zusammensetzung an, und in der Lösung wird Schwefelkalium gebildet. Beim Auflösen in einer Lösung von Kali in Alkohol schlägt sich ein weisses Salz nieder, welches schwefelsaures Kali zu sein scheint.

Das nun Angeführte ist ein Fragment von einer grösseren Arbeit, welche in ein ganz neues Feld der Chemie führt, und welche gerade dadurch von ausserordentlicher Wichtigkeit für die theoretischen Ansichten wird, welche die Zusammensetzung organischer Körper betrifft. Aber sie ist ohne Grundidee, so lange Analysen fehlen, welche Zeise noch vorzunehmen beabsichtigt. Ich habe aus diesem Grunde lange damit gewartet, bis ich den Inhalt von dieser wichtigen Arbeit anzeigte, welche bei der Versammlung Skandinavischer Naturforscher im Juli 1842 vorgetragen wurde, in der Hoffnung, den Bericht über diese Producte mit dem über ihre Zusammensetzung verknüpfen zu können. Aber da nachher nichts weiter darüber bekannt gemacht worden ist, so würde es wie

eine Geringschätzung der Arbeit dieses ausgezeichneten Chemikers aussehen, wollte ich sie noch länger unangezeigt lassen. Unglücklicherweise führt diese Untersuchung eine Schwierigkeit mit sich, welche vielleicht ihre Fortsetzung lange verzögern wird. Das unglückliche Elathin, welches alle diese Producte begleitet, verpestet nicht bloss das Laboratorium, sondern auch das ganze Haus und die Luft darin für alle Bewohner, und der Geruch verfolgt den Arbeiter, selbst nachdem er seine Kleider gewechselt hat, auf eine Weise, dass diese Untersuchung zu einer wahren Aufopferung wird.

Kakodyl. Bunsen hat seine höchst wichtige Untersuchung über das Kakodyl abgeschlossen. Sie findet sich nun in ihrem ganzen Umfange in den Annalen der Chemie und Pharmacie von F. Wöhler und J. Liebig, Bd. 37, S. 1, B. 42, S. 14, und Bd. 46, S. 1. Den Inhalt davon habe ich in diese Jahresberichte nach den mir freundschaftlichst gemachten Privat-Mittheilungen aufgenommen in dem Maasse, wie die Versuche fortschritten. Diese Arbeit ist ein Grundpfeiler für die Lehre von zusammengesetzten Radicalen, von denen das Kakodyl noch das einzige ist, welches in Uebereinstimmung mit einfachen Radicalen in alle Einzelheiten verfolgt werden konnte. Für diese mühsame und wegen des ekelhaften Geruchs der Verbindungen so widrig gewesene Untersuchung ist die Wissenschaft diesem ausgezeichneten Naturforscher den grössten Dank schuldig.

Ich will dem, was die vorhergehenden Jahresberichte enthalten, hier nur das die Abhandlung beschliessende Verzeichniss der angeführten Verbin-



dungen mit ihren Zusammensetzungs-Formeln hinzufügen, welches diese Abhandlung beschliesst.

Kakodyl $= C^4 H^{12} As^2 = Kk$ *)

Sauerstoffverbindungen.

Kakodyloxyd	$\dot{Kk}$
Schwefelsaures Kakodyloxyd	$\dot{Kk}\dddot{S}$
Salpetersaures Kakodyloxyd	$\dot{Kk}\overset{.....}{\bar{N}}$
Salpetersaures Silberoxyd-Kakodyloxyd .	$\dot{Ag}\overset{.....}{\bar{N}} + 3\dot{Kk}$.
Kakodylsäure, wasserhaltige	$\dot{\bar{H}} + \dddot{Kk}$
Kakodylsaures Kakodyloxyd	$\dot{Kk} + \dddot{Kk} = \ddddot{Kk}$.
Kakodylsaures Silberoxyd	$\dot{Ag}\dddot{Kk}$
Kakodylsaures Silberoxyd, wasserhaltiges	$\dot{Ag}\dddot{Kk} + 2\dot{\bar{H}}$.
Kakodyls. — mit salpetersaurem Silberoxyd	$\dot{Ag}\dddot{Kk} + \dot{Ag}\overset{.....}{\bar{N}}$.
Kakodylsaures Kupferoxyd mit Cu Cl . .	$2\dot{Cu}\dddot{Kk}^2 + 7Cu\bar{Cl}$.

Schwefelverbindungen.

Schwefelkakodyl	$\acute{Kk}$
Schwefelkakodyl mit Schwefelkupfer **) .	$\acute{Kk}\acute{Cu}^3$.

*) Bunsen gebraucht Kd als Symbol. Ich habe dies aus dem Grunde nicht befolgt, weil es für die Bildung der Symbole aus dem Namen Regel ist, den ersten Buchstaben hinzuzufügen, welcher bei zwei mit demselben Buchstaben anfangenden Namen verschieden ist. Da K nur Kalium ausdrückt, so wird das Symbol für Kakodyl nach dieser Regel Kk. Kd könnte ausserdem von denen, die sich nicht recht der Symbole erinnern, für Kadmium, Cd, genommen werden, was auch schon einige Male für Kadmium angewandt worden ist.

**) Diese Verbindung ist in den vorhergehenden Jahresberichten nicht angeführt worden. Sie wird erhalten, wenn man Lösungen von Schwefelkakodyl und von salpetersaurem Kupferoxyd in Alkohol mit einander vermischt. Sie schiesst in schönen, luftbeständigen, diamantglänzenden, regulären Octaëdern an.

Kakodylsulfid	$\overset{\prime\prime\prime}{Kk}$
Kakodyl-Sulfokakodylat	$\overset{\prime}{Kk} + \overset{\prime\prime\prime}{Kk} = \overset{\prime\prime}{Kk}$.
Sulfokakodylat von Goldsulfuret . .	$\overset{\prime}{Au}\,\overset{\prime\prime\prime}{Kk}$
Sulfokakodylat von Kupfersulfuret .	$\overset{\prime\prime}{Cu}\,\overset{\prime\prime\prime}{Kk}$
Wismuth-Sulfokakodylat	$\overset{\prime\prime\prime}{Bi}\,\overset{\prime\prime\prime}{Kk}{}^3$
Blei-Sulfokakodylat	$\overset{\prime}{Pb}\,\overset{\prime\prime\prime}{Kk}$
Silber-Sulfokakodylat	$\overset{\prime}{Ag}\,\overset{\prime\prime\prime}{Kk}$
Antimon-Sulfokakodylat	$\overset{\prime\prime\prime}{Sb}\,\overset{\prime\prime\prime}{Kk}{}^3$.

Tellurverbindung.

Tellurkakodyl	Kk Te.

Selenverbindung.

Selenkakodyl	Kk Se.

Chlorverbindungen.

Kakodylchlorür	Kk Cl
Basisches Kakodylchlorür	3Kk Cl $+ \dot{Kk}$.
Kakodylchlorür-Kupferchlorid . . .	$\breve{Cu}$ Cl $+$ Kk Cl
Kakodylsuperchlorid	Kk Cl^3
Kakodyl-biaci-chlorid	Kk $Cl^3 + 2\dddot{Kk} + 6\dot{H}$.
Kakodyl-biaci-trichlorür	$2\dddot{Kk} + 3$Kk Cl^2 *)
Kakodylsuperchlorid-Quecksilberoxyd	Kk $Cl^3 + 2\overset{\prime}{Hg} + \dot{H}$
Kakodylbichlorür-Quecksilberoxydul .	Kk $Cl^2 + \dot{Hg}$.

Bromverbindungen.

Kakodylbromür	Kk Br
Kakodylbibromür-Quecksilberoxydul	Kk $Br^2 + \dot{Hg}$
Kakodyl-triaci-bromid	Kk $Br^3 + 3\dddot{Kk} + 12\dot{H}$

---

*) Diese Formel, in welcher Kk Cl^2, das Kakodylbichlorür, nic
zu einer Verbindung von Chlorür mit Superchlorid reducirt werden ka
scheint auszuweisen, dass die oben angeführten $\dot{Kk}$ und $\overset{\prime\prime}{Kk}$ ebenfa
selbstständige Verbindungsgrade sein dürften.

Jodverbindungen.

Kakodyljodür . . . . KkJ

Basisches Kakodyljodür . . . . . . $KkJ + \dot{K}k$.

Fluorverbindungen.

Kakodylfluorür . . . . KkF

Kakodyl-aci-bifluorid . . . . $\dot{K}k + 2KkF^3 + 3\dot{H}$.

Cyanverbindung.

Kakodylcyanür . . . . $KkCy$.

Dumas*) hat in Bezug auf Bunsen's Aeusserung, dass die Ansicht vom Kakodyl als zusammengesetztem Radical nicht sehr günstig für die metaleptische Lehre sei, erklärt, dass diese nicht in Widerspruch mit der Existenz von zusammengesetzten Radicalen stehe, und dass ausserdem das Kakodyl sehr gut mit dieser Lehre übereinstimme, wenn man es als aus $C^4H^8 + AsH^2$ zusammengesetzt betrachte, worin AsH^2 ein dem Amid, NH^2, ähnlicher Körper wäre, welcher das C^4H^8 in alle seine Verbindungen begleite. Das Kakodyloxyd wäre also $AsH^2 + C^4H^8O$, die Kakodylsäure $= AsH^2 + C^4H^8O^5$, u. s. w. Man sieht, dass AsH^2 hier als ein Paarling betrachtet werden soll. Er setzt dem zufolge voraus, dass es einen Alkohol gebe $= \frac{C^4H^8O}{AsH^4 + \dot{H}}$**), nebst seinen weinschwefelsauren Salzen und vielleicht Aetherarten, und dass auch eine entsprechende Methylreihe existiren könne, u. s. w.

*) Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 362.

**) Das will hier sagen: worin 2 Atome Wasserstoff durch 2 Atome Arsenik ersetzt sind mit noch 4 Atomen Wasserstoff obendrein.

Laurent*) bestreitet lebhaft Dumas Priorität dieser unbeweisbaren Vorstellung von der Zusammensetzungsweise des Kakodyls. Es ist sonderbar, dass sie durch ihre Theorien zur Annahme von Bestandtheilen geführt werden, deren Dasein unbekannt ist. Das Kakodyl wird durch Zersetzung eines essigsauren Salzes gebildet; nimmt man darin das Radical der Essigsäure $= C^4H^6$ und Arsenikwasserstoff $= AsH^6$ an, so hat man $C^4H^{12}As^2$, und die ganze Reihe wäre keine andere als die eines Arsenikwasserstoffs gepaart mit Acetyl, Acetylsäure und Acetylsulfid und ihren Salzen.

Pflanzen-Aschen.

Hertwig**) hat die Asche von verschiedenen Hölzern, Rinden und Pflanzen analysirt, wovon die Resultate in folgender Tabelle mitgetheilt werden:

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. X, 126.

**) Ann. der Ch. und Pharm. XLVI, 97.

Bestandtheile der Asche in Procenten.	Buchenholz.	Buchenrinde.	Tannenholz.	Tannenrinde.	Tannennadeln.	Fichtennadeln.	Havanna Tabak.	Hannöverscher Tabak.	Stroh von Feldbohnen.	Erbsenstroh von Duderstadt.	Erbsenstroh von Mühlhausen.	Kartoffelkraut.
Asche in Procenten nach dem Trocknen bei + 100°	0,384	6,618	0,328	1,785	6,25	2,31	—	—	—	—	—	3,3
Kohlensaures Kali	11,72	—	11,30	—	10,72	—	6,18	—	13,32	4,16	4,34	4,69
— Natron	12,37	—	7,42	—		—	1,94	1,61	16,06	8,27		
Schwefelsaures Kali	3,49	3,02	Spur	2,95	1,95	29,19	—	11,11	3,24	10,75	11,99	
— Natron	—	—	—	Kiesels. Kali.	3,90	—	7,39	1,09	—	—	—	—
Chlornatrium . .	Spur	—	Spur	—	—	—	8,64	9,24	0,28	4,63	3,72	2,28
Kohlensaure Kalkerde	49,54	64,76	50,94	64,98	63,92	15,41	51,38	40,00	39,50	47,81	49,73	48,68
Talkerde	7,74	16,90	5,60	0,93	1,86	3,89	7,09	4,27	1,92	4,05	1,38	3,76
Phosphors. Kalkerde	3,32	2,71	3,43	5,03	6,35	—	—	—	6,43	5,15	1,15	5,73
— Talkerde	2,92	0,66	2,90	4,18		—	—	—	6,66	4,37	7,82	
— Eisenoxyd	0,76	0,84	1,04	1,04	0,88	38,36	9,04	17,95	3,49	0,90	3,64	1,30
— Thonerde	1,51	0,46	1,75	2,42	0,71	—	—	—		1,20		2,75
— Manganoxydul	1,59	—	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure . . .	2,46	9,04	13,37	17,28	10,31	12,36	8,26	15,29	7,97	7,81	15,54	29,81
	97,42	98,39	97,74	98,81	100,00	99,11	99,92	100,52	98,87	99,10	99,31	100,00

Bekanntlich variirt die Asche bei derselben Pflanze sowohl hinsichtlich der Quantität als der Mischung je nach dem ungleichen Boden, wie auch hier das an verschiedenen Orten gewachsene Erbsenstroh ausweist.

Dass eine gewisse Quantität von gewissen Theilen der Bestandtheile von der Asche eine nothwendige Bedingung für die Entwickelung der Pflanzen sind, dürfte nicht bestritten werden können, während dagegen eine andere nur einen im Ueberfluss absorbirten und in der Pflanze zurückgebliebenen Theil ausmacht. Es bleibt noch eine sehr wichtige Untersuchung in Rücksicht auf die Asche übrig; sie besteht in der Erforschung, welche Quantitäten von ihren Bestandtheilen für ein bestimmtes Gewicht von der Pflanze unentbehrlich sind, so wie ob und bis zu welchem Grade zwischen den unorganischen Bestandtheilen auch Substitutionen des einen für den anderen stattfinden, z. B. des einen Alkali's für das andere, der Kalkerde oder Talkerde für Alkali u. s. w.

Analysen von Pflanzen oder Theilen derselben.

Impatiens noli tangere ist von Müller*) analysirt worden. Er gibt darin einen bitteren, Brechen erregenden, harzähnlichen Körper an, das *Impatiinid*. Die Lobelia inflata ist von Reinsch**) und von Pereira***) analysirt worden. Der erstere gibt darin einen Körper an, den er *Lobeliin* nennt, der durch Wasser aus dem mit 94procentigem Alkohol gemachten Extract ausgezogen wird. Er bleibt nach der Verdunstung des Wassers in

*) Archiv der Pharmac. XXXIII, 277.
**) Jahrb. f. pract. Pharm. V, 292.
***) Chem. Gazette. 1843. Nr. 19. p. 521.



Gestalt eines gelbbraunen, gummiähnlichen Körpers zurück, welcher schwach bitter und hintennach höchst kratzend, tabacksähnlich schmeckt, und in dessen Lösung Galläpfel-Infusion einen voluminösen Niederschlag gibt. Pereira erwähnt dieses Körpers unter demselben Namen und ausserdem einer Lobaliasäure und eines festen flüchtigen Oels oder Stearoptens. Mit den Blättern von Digitalis purpurea hat Bonjean *) einige analytische Versuche gemacht, so wie auch über deren Unschädlichkeit als Futter für Hühner. Der Thee ist von Peligot **) analysirt worden, welcher darin einen albuminartigen Bestandtheil fand, welcher nach dem Ausziehen des Thee's mit Wasser und mit Alkohol durch Alkali ausgezogen und durch Säuren aus diesem wieder niedergeschlagen wurde, aber gemengt mit fetten Säuren, welche durch Aether davon entfernt werden können. Er erwähnt auch einer eigenthümlichen Säure, die durch Bleiessig gefällt wird, welche er aber noch nicht hinreichend studiren konnte.

Convallaria majalis und multiflora, so wie Paris quadrifolia sind von Walz ***) untersucht worden. Derselbe Chemiker hat auch die Eschholzia californica untersucht †). Die China californica ist von Winckler ††) untersucht worden. Die Runkelrüben sind von Hochstetter †††) analy-

---

*) Journ. de Pharm. et de Ch. IV, 21.

**) Ann. der Ch. und Pharm. XLVII, 358.

***) Journ. für pract. Pharm. V, 284. VI, 10. VII, 277.

†) Daselbst VII, 282.

††) Buchn. Rep. Z. R. XXXII, 20.

†††) Journ. f. pract. Chem. XXIX, 1.

sirt worden. Schwertfeger*) hat die W
zel von Brionia alba untersucht. Ueber die ver-
schiedenen Sassaparillwurzeln sind vergleichende
Untersuchungen von A. Marquart**) ausgeführt
worden. Die Wurzel von Smilax china ist von
Reinsch***) analysirt worden, welcher darin ein
Smilacin gefunden hat, welches nadelförmig kry-
stallisirte, während das gewöhnliche in Blättern
anschiesst. Derselbe Chemiker****) hat die Radix
Sumbul untersucht, worüber Verschiedenes im
Vorhergehenden, S. 498, angeführt worden ist.
Ueber diese Wurzel sind ebenfalls auch Versuche
von Schnitzlein und Frickhinger†) angestellt
worden. Vogel d. J.††) hat Versuche mit der
Radix Galangae minoris angestellt. In der Cortex
Canellae albae haben Meier und von Reiche†††)
ungefähr 8 Proc. Mannazucker gefunden, welcher
wahrscheinlich den alten Namen Costus Dulcis
veranlasst hat. Maclagan††††) hat die Bebee-
urinde und die Samen von diesem Baume analy-
rt. Die Rinde enthält 2,56 und die Samen 2,2
oc. von den Bebeerubasen. Sie sind darin mit
eerusäure verbunden, deren Kalksalz ausser-
auch in der Rinde enthalten ist. In den

'ahrb. f. pr. Pharm. VII, 287.
s. VI, 40.
hn. Rep. Z. R. XXXII, 145.
h. f. pract. Pharmac. VI, 297 VII, 74. — Buchn.
XXII, 210.
Repert. Z. R. XXXIII, 25.
S. 19.
h. und Pharm. XLVII, 234.
XXIII, 327.

Stengeln von Matrabarbar hat Everitt*) eine reiche Quelle für die Gewinnung von Aepfelsäure nachgewiesen. Der ausgepresste Saft von diesen Stengeln hatte 1,022 specif. Gewicht, und ein imperial Gallon davon enthielt 1139,2 Gran Aepfelsäure, 320,6 Gran Oxalsäure und 229,6 Gran Salze von Kali. Fucus amylaceus (Sphärococcus lichenoides Agardh) ist von Bley**), Riegel***) und von Wonneberg und Kreissig†) untersucht worden. Sie alle haben darin gelatinirenden Moosschleim, Moosstärke und Gummi gefunden. In Fucus crispus haben Fordos und Gélis††) Jod und Brom gefunden. Ihre Methode sie darin zu entdecken besteht in Folgendem: Man verbrennt die Alge bis zur völligen Verkohlung, und kocht die Kohle mit Wasser aus. Dabei löst sich gewöhnlich ein wenig Schwefelalkali in der Flüssigkeit auf, so dass diese dadurch gelb wird. Sie wird mit schwefelsaurem Zinkoxyd niedergeschlagen und das Schwefelzink abfiltrirt; darauf setzt man ein wenig von einer Stärkelösung in siedendem Wasser hinzu, giesst Chlorwasser in kleinen Portionen hinzu, wodurch die Flüssigkeit blau von Jodstärke wird; dann setzt man noch mehr Chlorwasser hinzu, so dass die Farbe verschwindet und die Flüssigkeit gelb wird. Dann setzt man Aether hinzu, der etwas mehr beträgt, als die Flüssigkeit lösen kann,

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLVIII, 117.

**) Jahrb. der pract. Pharm. VI, 1.

***) Das. S. 7.

†) Chem. Gazette, XXIII, 631.

††) Journ. de Pharm. et de Ch. III, 116.

schüttelt einen Augenblick um, und lässt sich den Aether wieder abscheiden, welcher dann brandgelb von Brom ist. Nimmt man nicht die ganze Lösung zu dem Versuche, sondern nimmt man einen Theil vorher davon und setzt diesen nach der Ansammlung des Aethers auf der Oberfläche hinzu, so kommt die blaue Farbe in der Flüssigkeit wieder. Dies gelingt mit Spongia usta und im Allgemeinen mit den meisten Seeproducten. Alles hängt von der vorhergehenden Zersetzung des Schwefelalkali's ab. Riegel *) hat die Trüffel untersucht. Er fand darin eine Spur eines flüchtigen Oels, ein scharfes Harz, Schwammzucker, Schwammsäure, Boletsäure, in Wasser und in Alkohol löslichen Extractivstoff (Osmazom), in Alkohol unlösliche stickstoffhaltige Substanz, Pflanzenschleim, Albumin, Pectin, Fungin. Kali und phosphorsauren Kalk in der Asche. Langlois **) hat den im Frühjahr hervordringenden Saft des Weinstocks, des Wallnussbaums und der Linde untersucht. In dem Saft der beiden ersteren führt er unter den Bestandtheilen milchsaures Alkali auf, aber er hat es nicht genügend bewiesen, dass die Säure, welche er so nennt, Milchsäure ist. Er fand in diesen Säften auch freie Kohlensäure, von der Biot ***) zu zeigen suchte, dass sie eine Folge von anfangender Weingährung des Zuckers sei.

---

*) Jahrb. der pract. Pharm. VII, 225.

**) Journ. f. prakt. Chem. XXX, 421.

***) Das. S. 430.

Thierchemie.

Elektrische Ströme in den Muskeln lebender Thiere.

Ueber die bei lebenden Thieren stattfindenden elektrischen Ströme sind von Matteucci*) Versuche angestellt worden. Derselbe hat dargelegt, dass man mit den Muskeln, welche aus einem noch lebenden oder eben getödteten Thiere, gleich viel ob ein Säugethier, Vogel, Fisch oder Amphibie, geschnitten sind, einen elektrischen Strom hervorbringen kann, wenn man die quer gegen die Fasern geschnittene Fläche des Muskels an die Fläche des Längsschnittes oder an die natürliche Längsfläche des Muskels legt, und so 5, 6, 8 bis 12 Paar Muskelstücke in der Art zusammenlegt, dass der Querschnitt des einen Stücks die Längenseite des anderen berührt. Dieser Strom dauert nicht länger, als die natürliche Reizbarkeit in dem Muskel fortfährt, was bei den von warmblütigen Thieren ausgeschnittenen Muskeln nicht über höchstens 3 Minuten hinaus fortdauert, was aber bei den Muskeln kaltblütiger Thiere, z. B. bei denen des Frosches, viel länger stattfindet. Hat dieser Strom aufgehört, so ist jede weitere elektrische Einwirkung von so zusammengelegten

*) Ann. de Ch. et de Phys. VII, 423. VIII, 309.

Muskeln verschwunden. Er schliesst aus diesen Versuchen, dass bei lebenden Thieren ein fortwährender elektrischer Strom aus dem Innern der Muskeln zu ihrer Oberfläche, d. h. + E von Innen nach aussen und — E von Aussen nach Innen gehe. Das Factum selbst, dass nämlich ein elektrischer Strom auf diese Weise erregt werden kann, scheint gut bewiesen zu sein, wenn auch die von Matteucci aus diesem Factum abgeleiteten Schlüsse sehr in Frage gestellt werden können.

Er hat ferner Untersuchungen über das elektrische Organ des Rochens und des Gymnotus electricus angestellt. Der Bau dieser Organe ist so beschaffen, dass sie aus Säulen oder Prismen bestehen, welche in gleicher Richtung neben einander liegen, aber getrennt durch aponeurotische Membranen. Beim Rochen ist diese Richtung vom Rücken nach dem Bauch hin, also transversell in Bezug auf den Fisch, aber beim Gymnotus electricus ist sie vom Kopfe nach dem Schwanze, oder längs des Fisches. Jede von diesen sogenannten Prismen ist eine organische elektrische Säule; beim Rochen geht der erregte Strom vom Rücken nach dem Bauche, und beim Gymnotus elektricus vom Kopfe nach dem Schwanze. Er schnitt ein solches Prisma aus einem lebenden Rochen und legte sogleich darauf den Nerv von einem auf gewöhnliche Weise für galvanische Versuche praeparirten Frosche; sobald das Prisma verletzt wurde, zuckte der Frosch.

Analysen des Bluts.

Nasse*) hat das Blut von Menschen und Haus-

*) Journ. f. pract. Chem. XXXVIII, 146.

thieren analysirt, nämlich vom Pferd, Ochsen, Kalb, Ziege, Schaf, Kaninchen, Schwein, Gans und Huhn, so wie auch das Blut eines Schafes in der chronischen Fäule, und das eines Pferdes im chronischen Rotz, in welchen beiden Fällen die Blutkörperchen ungefähr bis zu einem Drittheil von ihrer normalen Quantität bei dem Schafe und bis zur Hälfte bei dem Pferde abgenommen hatten, während dagegen die Quantität von Fibrin sich mehr als verdoppelt hatte. Die Gründe, welche mich im vorigen Jahresberichte S. 585 veranlassten, die Resultate von Andral's, Gavarret's und Delafond's Versuchen derselben Art nicht aufzunehmen, sind auch hier geltend.

v. Baumhauer*) hat das Blut von Ochsen in frischem Zustande und in zwei Stadien der Lungensucht analysirt. Das Resultat seiner Analyse des frischen Ochsenbluts weicht sehr von dem von Nasse ab. Im Krankheitszustande stimmen sie darin überein, dass sie eine Verminderung der Blutkörperchen und eine Zunahme an Fibrin ausweisen.

Wiewohl es nicht in die Thierchemie gehört, verdient es doch wohl angemerkt zu werden, dass Gruby und Delafond**) in dem arteriellen Blute eines Hundes von übrigens gesunden und starkem Körperbau eine Filiaria bis in die kleinsten Capillargefässe gefunden haben. Jeder Bluttropfen, der aus einem Nadelstich hervorkam, enthielt 4 bis 5 solcher Infusionsthiere. In dem aus der Arteria coxygis abgezapften Blute, wel-

*) Ann. d. Chem. u. Pharmac. XXXVIII, 146.

**) Ann. de Ch. et de Phys. VII, 381.

ches 10 Tage lang bei + 15° erhalten wurde, fuhren sie fort zu leben und sich mit Lebhaftigkeit zu bewegen. Es ist nicht angeführt worden, wie ihre Um- und Einschliessung in den Blutkuchen verhindert wurde, was wahrscheinlich durch Peitschen geschah.

Oxyproteïn.

Mulder*) hat die Untersuchung mitgetheilt, auf welche sich die Resultate gründen, die ich im vorigen Jahresberichte, S. 595, anführte. In Betreff der Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung verweisen. Ich will daraus hier die etwas ausführlicheren Resultate anführen, welche Mulder aus dieser Untersuchung gezogen hat.

1. Die falschen Membranen (Pseudomembranen), welche auf serösen Häuten gebildet sind, enthalten Leim von der Haut, worauf sie sich abgesetzt haben. Die übrigen Bestandtheile sind Folgen der Inflammation, und sie haben dieselben Bestandtheile wie die Crusta inflammatoria.

2. Die Crusta inflammatoria besteht aus Trioxyprotein-Hydrat, welches von siedendem Wasser aufgelöst wird, und aus Bioxyprotein, welches sich dabei nicht auflöst. Wahrscheinlich ist kein eigentliches Fibrin darin enthalten.

3. Die Crusta inflammatoria entsteht aus Fibrin und nicht aus Albumin.

4. Das Fibrin nimmt sehr leicht, selbst bei gewöhnlichen Lufttemperaturen, Sauerstoff auf, und bildet dadurch diese beiden Arten von Oxyprotein, woher sich die Verschiedenheiten, welche verschiedene Chemiker bei ihren Analysen damit

*) Scheikund. Onderzoek. I, 550. — Ann. d. Chem. und Pharm. XLVII, 300,

in der Zusammensetzung gefunden haben, leicht erklären lassen.

5. Das Albumin veranlasst nicht die Bildung von Bioxyprotein. Wird es beim Zutritt der Luft gekocht, so ist das, was sich auflöst, Trioxyprotein, aber das Ungelöste ist unverändertes Albumin. Wird dagegen Fibrin gekocht, so entsteht Bioxyprotein, welches ausser dem Fibrin unaufgelöst bleibt, und das Ungelöste ist dann ein Gemenge von beiden, bis sich zuletzt alles Fibrin in Bioxyprotein verwandelt hat.

6. Die Oxydation ist jedoch nicht die einzige Veränderung, welche Fibrin und Albumin durch das Kochen erfahren. Dadurch bilden sich auch andere, in Alkohol auflösliche Körper, die inzwischen Producte der Metamorphose des Trioxyproteins zu sein scheinen.

7. Die Oxyproteinarten kommen im Blute aufgelöst vor, und werden durch den Einfluss der Luft während des Athmens gebildet. Wahrscheinlich bildet das Fibrin in unveränderter Beschaffenheit die Muskelfasern, während die Oxyproteinarten zur Bildung des Secernirten dienen. Inzwischen zeigt es sich, dass das Fibrin hauptsächlich den Sauerstoff aufnimmt, welchen die Luft während des Athmens verliert.

8. Während eines inflammatorischen Zustandes wird innerhalb des Körpers viel mehr Oxyprotein gebildet, als unter gewöhnlichen Umständen.

Beim Kochen oder Braten des Fleisches entstehen die nun angeführten Veränderungen. Das Trioxyprotein bildet sich während des lange fortgesetzten Siedens, und es wird ausser Leim aus

dem Zellgewebe in der Suppe aufgelöst. Das gekochte Fleisch ist ein Gemenge von Bioxyprotein und unverändertem Fibrin. Je mehr dann das Fleisch von dem ersteren enthält, in Verhältniss zu dem letzteren, desto mehr nähert es sich dem Zustande, in welchem man es ausgekocht nennt.

Einige weitere, theils physiologische theils pathologische Betrachtungen übergehé ich hier, da sie zu keinen völlig sicheren Resultaten führen, und mehr die Absicht zu haben scheinen, die Physiologen auf die Wichtigkeit aufmerksam zu machen, welche diese Entdeckungen in Zukunft für Physiologie und Pathologie haben können.

Fibrin. Ueber die Löslichkeit des Fibrins in gesättigten Salzlösungen hat Zimmermann einige Versuche angestellt*). 2 Gran Fibrin hatten sich innerhalb 24 Stunden in 1½ Unze Wasser aufgelöst, welches mit einem der folgenden Salze gesättigt worden war: Jodkalium, salpetersaures Kali, essigsaures Kali, kohlensaures Natron, kohlensaures Ammoniak, Salmiak, Chlorbarium; in 48 Stunden in einer Lösung von Borax und von phosphorsaurem Natron, und in 72 Stunden von schwefelsaurem Kali. Die Lösungen waren klar und dickflüssig wie Eiweiss, und sie coagulirten im Allgemeinen beim Kochen. Einige durch Verdünnung, andere nicht. Ueberhaupt brachten Reagentien darauf einen verschiedenen Einfluss hervor, der von ihrer gleichzeitigen Einwirkung auf die Bestandtheile des aufgelösten Salzes herrührte. Ich führe keine Einzelheiten davon an, weil es scheinen will, dass mehrere von diesen

*) Pharm. Centralbl. 1843. 614.

Versuchen mit der Crusta inflammatoria angestellt worden sind, welche, wie wir gesehen haben, kein Fibrin ist.

Albumin.

Hruschauer*) hat zu zeigen gesucht, dass Albumin eine Säure sei. Bekanntlich ist das Albumin sowohl im Blutserum als auch im Eiweiss in Gestalt eines Natron-Albuminats enthalten; dasselbe vereinigt sich auch mit anderen Basen, z. B. mit Bleioxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd u. s. w. Dass es sich also gegen Basen elektronegativ verhält, ist nicht neu; aber Hruschauer hat beweisen wollen, dass es nach seiner Abscheidung von der Base elektronegativ sei bis zum Röthen von Lackmuspapier. Er vermischte Eiweiss mit Wasser und ein wenig verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, filtrirte die abgeschiedene Zellenmembran ab und setzte mehr verdünnte Schwefelsäure hinzu, liess die Masse in Ruhe und das gefällte Albumin sich zu Boden setzen, goss die saure Flüssigkeit davon ab, wusch das Coagulum durch Abgiessen 2 Mal täglich 6 Wochen lang aus, wo dann das Waschwasser keine Spur von Säure mehr zeigte. Das Coagulum wurde dann mit Alkohol und Aether von Fett befreit und zuletzt bei + 130° getrocknet, wobei es strohgelb wurde. Hierauf wurde es durch Auflösen in kaustischem Kali und Versetzen mit Chlorbarium auf Schwefelsäure geprüft: es entstand ein Niederschlag, der sich aber in Salpetersäure wieder auflöste. Inzwischen hatte dieses Albumin die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen, wenn es noch feucht darauf gelegt wurde. Eine Ver-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVI, 348.

brennungsanalyse wies aus, dass es noch die Zusammensetzung des Albumins behalten hatte. **Hruschauer** fügt als Nebenresultat hinzu, dass dabei keine chemische Verbindung der Schwefelsäure mit dem Albumin gebildet, sondern dass das Albumin entweder nur durch dabei entstehende Wärme oder in Folge seiner Verdrängung aus der Flüssigkeit durch die Säure coagulirt werde. In diesem Fall kann man wohl die Frage aufwerfen, weshalb 6 Wochen erforderlich waren, um die saure Mutterlauge daraus auszuwaschen. Es ist klar, dass das Wasser ein Vereinigungsstreben zu überwinden gehabt hat, und dass dieses Waschen dem ähnlich ist, durch welches z. B. viele neutrale Metalloxydsalze basisch werden.

Hätte er sein Waschwasser genauer untersucht, so würde er gefunden haben, dass es Albumin mit der Säure auszog, auf ähnliche Weise, wie bei Waschungen der angeführten Metallsalze ein Theil von der Base der Säure mitfolgt. Ich habe schon vor mehr als 6 Jahren schwefelsaures Albumin bereitet, die überschüssige Schwefelsäure davon abgewaschen, ausgepresst und getrocknet. Es war farblos und durchsichtig, und beim Lesen von **Hruschauer's** Abhandlung suchte ich es wieder hervor. Es hatte sich erhalten. Wäre die Säure darin frei gewesen, so würde diese Feuchtigkeit angezogen und das Albumin sich allmälig gefärbt haben. Ich liess es in Wasser aufquellen und filtrirte das Wasser wieder ab. Dasselbe schmeckte nicht, aber es reagirte sauer, und es wurde fast wie Eiweiss durch einige Tropfen Kaliumeisencyanür coagulirt, von dem ein Ueberschuss den Niederschlag wieder auflöste.



bis mehr von der Säure hinzukam. Das Aufgequollene und nach einigen Auswaschungen Unaufgelöste wurde in kaustischem Ammoniak aufgelöst, die Lösung mit Chlorbarium versetzt und darauf mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei schwefelsaurer Baryt ungelöst blieb. Unerwartet war es, dass die Lösung in Ammoniak durch Essigsäure gefällt wurde, die selbst im Ueberschuss zugesetzt und damit digerirt, es nicht auflöste.

Hruschauer fand, dass sich der Niederschlag durch Salpetersäure und Salzsäure beim Waschen wieder auflöst. Dies ist eine allgemein bekannte Sache. Er schliesst daraus, dass diese Säuren das Albumin zersetzen. Hätte er versucht, dem wieder aufgelösten Albumin mehr Säure zuzusetzen, so würde er seine Niederschläge wieder erhalten haben. Man braucht dazu nur das Waschwasser in die zuerst durchgegangene saurere Flüssigkeit fallen zu lassen.

H. Hoffmann *) legte in klares Blutserum, welches im Wasserbade in einem hohen und engen Cylinder bei einer Temperatur von + 30° bis + 45° erhalten wurde, ein Stück von der Schleimhaut des Duodenums von einem Kalbe von der Grösse eines Quadratzolls, und liess dasselbe damit zusammen stehen. Nach 8 Tagen hatte sich ein Coagulum bis zur halben Höhe der Flüssigkeit angesammelt, und das darüber stehende Liquidum, welches nun nicht mehr alkalisch, sondern neutral war, wurde nicht durch Kochen coagulirt, aber es roch käseähnlich und

*) Ann. d. Chem. u. Pharmac. XLVI, 118.

setzte eine weisse Haut ab. Hieraus schliesst er, dass das Albumin sich in Casein verwandelt habe; aber es wird nicht angegeben, ob es durch Essigsäure gefällt wurde. Mit dem Coagulum wurden verschiedene Versuche angestellt, in der Vermuthung, dass er auf diese Weise das Albumin in Casein und Fibrin verwandelt habe, was jedoch die angestellten Versuche ganz unentschieden lassen.

Diejenigen, welche zu wissen wünschen, wie die Generatio äquivoca vor sich geht, verweise ich auf eine Angabe von Andral und Gavarret*), welche deutlich eine mikroskopische Pflanze in einem mit verdünnter Schwefelsäure gelinde sauer gemachten, klaren Lösung von Albumin entstehen gesehen haben. Sie betrachteten Tropfen davon unter einem zusammengesetzten Mikroskope und sahen, wie das sich allmälig coagulirende schwefelsaure Albumin während der vier ersten Tage phantastische Aggregationen von kugeligen Formen bildete, welche sie für eine lebende Pflanze annahmen, anfangs als Penicillium glaucum; nach Verlauf dieser Tage fingen andere Formen an sich zu zeigen, welche jedoch aufhörten, wenn eine nicht sauerstoffhaltige Atmosphäre, z. B Kohlensäuregas, darüber ruhte. Aber beim Zulassen von Luft bekamen sie das Leben wieder wobei die Veränderungen eintrafen, welche die Bildung von Trioxyprotein begleiten. . Die Abhandlung hierüber ist inzwischen sehr interessant

*) Comptes rendus hebdomadaires, 1843. T. XVI, 266.- Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 385.



Milchsaures Alkali ist nicht im Blute enthalten.

Auf Liebig's Veranlassung hat Enderlin*) eine Untersuchung angestellt, beabsichtigend den Unfug zu berichtigen, welcher mit der Milchsäure in der neueren Physiologie getrieben wird. Zuerst suchte er sie in dem Blute auf. Diese Versuche beweisen hinreichend, dass *er* keine Spur von Milchsäure darin gefunden hat. Es ist inzwischen möglich, dass Andere dessenungeachtet glücklicher sein können. Als einen Beweis für die Unmöglichkeit, dass ein milchsaures Salz in dem Blute sein könne, führt er an, dass nach späteren von ihm angestellten Versuchen das Blut vom Kalbe, Ochsen und Hammel eine Asche zurücklasse, welche nicht mit Säuren brause und keine Kohlensäure enthalte. Jeder, welcher sich mit Versuchen in dieser Beziehung beschäftigt hat, kann daraus den Grad von Vertrauen beurtheilen, welchen diese, etwas anspruchsvoll ausgesprochenen Angaben verdienen.

Es gehört zu den Entdeckungen in dem Laboratorium zu Giessen, dass in dem lebenden Thierkörper keine Milchsäure enthalten sei. Liebig**) erklärt, dass sie nicht im Harn enthalten sei, und äussert, dass es zu bedauern wäre, dass ich mit der Angabe, dass das, was man früher für Essigsäure in thierischen Flüssigkeiten gehalten hätte, eigentlich nur Milchsäure wäre, diejenigen verwirrt habe, welche nachher in dieser Beziehung gearbeitet hätten, indem sie sich nicht die Mühe gemacht hätten, die Richtigkeit der Angabe zu prüfen (vergl. Jahresb. 1844, S. 634).

---

*) Ann. d. Ch. und Pharm. LXVI, 164.

**) Archiv der Pharmac. XXXVII, 258.

Metallsalze im Blute.

In Bezug auf einen Lapsus calami in Liebig's Einleitung zur organischen Chemie*), wodurch dieser Verfasser erklärt, "dass die Salze der schweren Metalle selten oder niemals in das Blut übergehen können, und dass alle Versuche beweisen, dass sie niemals im Harn vorkommen," hat Kramer**) in Folge einer Aufforderung von Paniza Versuche angestellt mit dem Blute und dem Harn von Kranken und von Thieren, welche Salpeter, Jodkalium, chlorsaures Kali, Chlorbarium, Tartarus stibiatus, Kermes antimonialis, Schwefelquecksilber, Chlorsilber, salpetersaures Silberoxyd, kohlensaures Eisenoxydul und Eisenfeile genommen hatten, und er hat sie, wie man wohl a priori aus älteren Angaben vermuthen konnte, sowohl in dem Blute als auch in dem Harn gefunden, ausgenommen das Chlorsilber, welches zwar das Blut aber nicht den Harn silberhaltig machte. Seine Versuche scheinen sorgfältig ausgeführt worden zu sein, und er schliesst mit der Bemerkung, dass ein übertriebenes Streben zu generalisiren häufig zu Irrthümern führe.

Audouard***) hat den Speichel und Harn von Personen untersucht, welche Quecksilberchlorid gebraucht hatten, und er hat in beiden Quecksilber gefunden. Er fand, dass Orfila's Methode, nach welcher das Liquidum mit Chlorgas gesättigt, dann das Quecksilber daraus auf feine Kupferstreifen niedergeschlagen und von diesen abdedestillirt wird, zuverlässig ist.

Versuche über die Bildung der Kohlensäure während des Athmens.

Ich führte im vorhergehenden Jahresberichte,

*) Traité de Chimie org. Introd. CLXXIII.

**) Revue Scientifique et industrielle, XIV, 34.

***) Journ. de Ch. Medic. IX, 137.

S. 602, die Versuche von Scharling über die Bildung der Kohlensäure während des Athmens an. Hierüber sind nun neue Versuche von Andral und Gavarret*) sowie von Brunner und Valentin**) angestellt worden.

Die ersteren haben durch eine grosse Anzahl von Versuchen, für deren Einzelheiten ich auf die Abhandlung verweisen muss, dargelegt, dass sich bei Männern die Kohlensäurebildung bis zum 40 bis 45sten Jahre im Zunehmen befindet, und speciell im Verhältniss zum Auswachsen des Muskelsystems zunimmt. Frauen bilden weniger Kohlensäure als Männer; bei den Frauen hört die Kohlensäure-Zunahme auf, sobald die Menstruation eingetreten ist, und die Kohlensäure-Entwickelung bleibt dann dieselbe, bis diese aufhört, worauf wieder ein Steigen bemerkbar wird. Während des schwangeren Zustandes ist die Kohlensäuregas-Entwickelung vermehrt. Nach einer Mittelzahl gehen von einem erwachsenen Mann von mittlerer Grösse für jede Stunde am Tage zwischen 10,5 und 11 Gramme Kohlenstoff in Gestalt von Kohlensäuregas weg, von einem erwachsenen Frauenzimmer 6,5 bis 7 Grammen, und von einem schwangeren Frauenzimmer 7,5 bis 8,5 Gr. Mit diesem letzteren Resultat stimmen die Versuche von Scharling gut überein, wenn dessen Quantitäten auf Grammen reducirt werden, wiewohl sie etwas unter die der französischen Chemiker fallen.

Brunner und Valentin fanden an sich

*) Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 129.

**) Pharmac. Centralbl. 1843. S. 757 und 765.

selbst zwischen 8,9 und 11 Grammen weggegangenen Kohlenstoff für die Stunde. Aber die Versuche derselben hatten einen anderen Hauptendzweck, nämlich die Bestimmung der genauen Zusammensetzung der gemengten Luft, wobei Brunner's Name eine Bürgschaft ist, dass nichts unterlassen wurde, was sie chemisch genau machen konnte, indem er es ist, dem wir die Sicherheit zu verdanken haben, mit welcher die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft bestimmt worden ist. Die Frage, ob hierbei aller Sauerstoff durch Kohlensäure ersetzt werde, ist häufigen Prüfungen unterworfen worden, und wiewohl schon Dulong gezeigt hat, dass mehr Sauerstoffgas verschwindet, als durch Kohlensäuregas ersetzt wird, so erforderte sie doch eine neue Untersuchung nach den sichereren Methoden, welche jetzt angewandt werden können, und eine genaue Bestimmung der Sauerstoffmenge, die nicht durch Kohlensäure ersetzt wird.

Folgende Tabellen enthalten die Resultate von 5 Versuchen:

	Kohlensäuregas.	Sauerstoffgas.	Stickgas.	Verschwundenes Sauerstoffgas.
	4,356	16,007	79,547	4,720
	3,825	16,306	79,689	4,508
	4,673	15,895	79,432	4,920
	4,316	16,143	79,541	4,671
	4,641	15,783	79,976	5,032
Mittelzahl .	4,380	16,033	79,587	4,783.

Bei allen Versuchen ist also mehr Sauerstoffgas verschwunden als durch Kohlensäuregas ersetzt worden ist. So weit aus den Versuchen geschlossen werden kann, so ist das Stickgas dabei



ganz indifferent, und für jedes Volum Sauerstoffgas, welches verschwindet, enthält die ausgeathmete Luft nach einer Mittelzahl 0,8516 Vol. Kohlensäuregas. Gleichzeitig mit dem Wasser, welches in der ausgeathmeten Luft abdunstet, geht auch eine kleine Portion von einem organischen Körper weg, wodurch sich die Schwefelsäure, von welcher das Wasser aus dem Gase eingesogen wird, stets roth färbt.

Verdauungs-Process.

Prevost und Morin*) haben einige Versuche über den Chymus vom Schaf und Kaninchen angestellt. Sie fanden darin bei dem Thiere, wenn es während des Verdauungs-Processes geschlachtet und gleich nach dem Tode geöffnet wurde, Albumin in der Flüssigkeit aufgelöst, aber wurde der Magen nicht eher als 24 Stunden nach dem Tode des Thiers geöffnet, so war die Innenseite des Magens mit einer Schicht von coagulirtem aber schleimigen Albumin überzogen, welche mit Leichtigkeit davon abgenommen werden konnte. Beim Kaninchen umgibt sich jeder niedergeschluckte Bissen mit einer Haut von coagulirtem Albumin, wodurch er von den übrigen getrennt bleibt. Ausserdem haben sie einen eigenthümlichen Körper im Chymus gefunden, den sie Matière gélatiniforme nennen, der nicht durch Säuren gefällt oder durch Wärme coagulirt wird, aber dessen Hauptkennzeichen darin besteht, dass er durch Gerbsäure gefällt wird, und dass sich dieser Niederschlag in siedendem Wasser auflöst, woraus er sich beim Erkalten wieder absetzt. Derselbe wurde schon von Gmelin und Tiedemann an-

*) Journ. de Pharm. et de Ch. III, 341.

gegeben, die ihn aber als ein Metamorphosen-Product von Stärke betrachteten. Prevost und Morin haben ihn in dem Blute von Thieren und Menschen und im Harn gefunden. Er ist unlöslich in Alkohol, aber leicht löslich in kaltem Wasser. Gemengt mit ein wenig freier Säure wird er nicht durch Kaliumeisencyanür gefällt, aber seine Lösung in Wasser fällt die Salze von Blei, Silber und Quecksilber, so wie auch Alaun und schwefelsaures Eisenoxyd. Sie glauben ihn auch in ausgepressten Pflanzensäften gefunden zu haben. Werden diese gekocht, so dass das Albumin daraus coagulirt, dann filtrirt, bis zur Syrupdicke eingedampft und mit Alkohol vermischt, so bleibt er ungelöst und zeigt die meisten Eigenschaften dieses Körpers.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieser Körper Trioxyprotein sein könne.

Im Uebrigen fanden sie die Flüssigkeit im Chymus sauer. Nachdem sie ausgepresst und filtrirt worden war, wurde sie in zwei gleiche Theile getheilt, der eine davon mit Salpetersäure versetzt und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, und die andere Hälfte im Oelbade destillirt, bis der trockne Rückstand eine Temperatur von + 150° hatte. Das Destillat gab mit salpetersaurem Silberoxyd nur $\frac{1}{4}$ soviel Chlorsilber, als aus der anderen Hälfte erhalten worden war, wodurch sich also Prout's Angabe vollkommen bestätigt.

Blondlot*) hat mehrere Versuche an Hunden angestellt, bei denen er eine Oeffnung in der

---

*) L'Institut, No. 510, p. 337. — Traité analytique de la Digestion. Paris 1843, p. 228—254.

Haut bis in den Magen und dessen Wände machte, die er so heilen liess, dass eine Oeffnung blieb, gleichwie bei Beaumont's Soldaten (Jahresb. 1836, S. 454), so dass Versuche in dem Magen des lebenden Thiers angestellt werden konnten. Er fand, dass die Säure im Magen nicht Salzsäure ist, sondern saure phosphorsaure Kalkerde, und dass deren Wirkung durch einen organischen Körper unterstützt wird, welcher eine analoge Wirkung, wie ein Gährungsmittel, ausübt.

Er zeigt sich in der Beschreibung der Analyse des Magensaftes nicht hinreichend bekannt mit den Einzelheiten der analytischen Chemie, und die Gründe, auf welche er seine Ansicht stützt, sind für dieselbe kein hinreichender Beweis. Er findet darin saure phosphorsaure Kalkerde und Kochsalz zusammen, was wohl dasselbe sagen will, wie Kochsalz, phosphorsaures Natron und phosphorsaure Kalkerde, gelöst in freier Salzsäure.

Payen*) hat Gelegenheit gehabt, mit demselben Hunde und mit dessen Magensafte einige Versuche anzustellen, und wenn auch unsere Kenntnisse dadurch nicht vermehrt worden sind, so hat er doch darin seine Leistungen durch eine neue Benennung zu verewigen gesucht. *Pepsin* taugt nach seiner Meinung nicht, weil der Magensaft nicht secernirt wird, wenn das Thier *hungert* (er glaubt vermuthlich, dass der Name von *πεινη*, Hunger, abgeleitet worden sei, während er von *πεψις*, Kochung, gebildet ist); er nennt es daher *Gastérase*.

Galle.

Ueber die Galle sind verschiedene Verhand-

*) Jour. de Ch. Med. IX, 621.

handlungen herausgegeben worden. Kemp*) hat Versuche mitgetheilt, welche in Liebig's Laboratorium angestellt worden zu sein scheinen, und welche den Zweck haben zu beweisen, dass die Galle in der Hauptsache eine ganz einfache Lösung von einem Natronsalz mit einer organischen Säure sei, die er Gallensäure nennt. Seine Versuche gehen darauf aus, durch Alkohol und Aether Schleim, Fett und in Alkohol unlösliche Salze aus der Galle abzuscheiden, sie dann einzutrocknen und dann durch Verbrennung den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen. Dabei erhielt er von mehreren verschiedenen Proben 58,46 bis 58,8 Proc. Kohlenstoff, 8,3 bis 8,81 Proc. Wasserstoff, und nach dem Verbrennen in einem offenen Gefässe 11,16 Proc. kohlensaures Natron und 0,54 Proc. Kochsalz. Wird Kochsalz und Natron abgerechnet, so gibt dies 64,85 Proc. Kohlenstoff und 9,4 Proc. Wasserstoff. Bei anderen Versuchen wurde dazu ein Gehalt von 3,4 bis 3,7 Proc. Stickstoff gefunden. Kemp hebt hervor, dass diese Versuche nicht zur Stütze für eine Theorie angestellt worden seien, sondern in der Absicht, um solche vorausgesetzte Ansichten zu vermeiden, welche leicht durch das Studium der früher mit der Galle ausgeführten ...tersuchungen erregt werden können. Er frägt ... was ist die Gallensäure? Sie ist nicht das ...erzelius dargestellte Bilin, weil sie nicht ...hlensäure von Natron abgeschieden wurde. ...durch fand, dass aus der Lösung der ... dieser Säure mit Natron in Alkohol

... Chem. XXVIII, 154.



durch Kohlensäure kein kohlensaures Natron niedergeschlagen wurde. Sie ist nicht Thénard's Gallenharz, weil sie sich in Wasser auflöste; sie ist auch nicht Demarçay's Cholcinsäure, weil diese aus der Lösung ihres Natronsalzes durch Säuren, selbst durch schwächere Pflanzensäuren niedergeschlagen wird.

In Betreff der von mir geäusserten Vermuthung, dass der süssliche Geschmack, welchen das Bilin besitzt, von Glycerin herrühren könnte, gebildet aus dem in der Galle enthaltenen Fett, so hat er sie durch den Versuch zu widerlegen gesucht, dass er die Galle der trocknen Destillation unterwarf, worauf er in den Destillationsproducten nicht den Geruch des Acroleins entdecken konnte. Er hat sich dabei nicht erinnert, dass das Acrolein durch das sich dabei zugleich bildende Ammoniak umgesetzt werden musste, und dass die Bildung einer kleinen Quantität von Acrolein auf diese Weise nicht entdeckt werden kann.

Fragt man nun: was ist durch diese Versuche in Rücksicht auf die Zusammensetzung der Galle aufgeklärt worden? so kann die Antwort darauf niemals eine andere werden, als dass die in der Galle befindlichen, in Alkohol löslichen, und von dem, was Aether davon lösen kann, befreiten Stoffen die von Kemp angegebenen Quantitäten von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthalten; aber über ihre Natur, ob sie aus einem einzigen oder aus mehreren Körpern ausgemacht wird, darüber geben Kemp's Versuche keinen Begriff.

Liebig*) hat in seinem Journal eine Abhand-

---

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLVII, 1.

dass das, was ich Bilin genannt habe, nichts ander
als gallensaures Natron sei, welches ich aus de
Grunde bekommen hätte, weil die Schwefelsäu
nicht alles Natron aus der Galle abzuscheiden v
möge, und dass also das, was nicht durch Bl
oxyd abgeschieden werde, gallensaures Natron s
Ueber den Umstand, dass man, nachdem ei
Portion Bilin abgeschieden worden ist, aus d
vom Bleioxyd abgeschiedenen Säure durch Aeth
Fellinsäure ausziehen und das in Aether Unl
liche zu gewöhnlicher Bilifellinsäure reduci
kann, äussert Liebig nur, dass das, "was Be
zelius mit Fellinsäure bezeichnet, nichts ande
als ein Gemenge oder eine Verbindung mit G
lensäure zu sein scheine", und er fügt hin
dass "die Namen Bilinsäure (?), Fellinsäure u
Cholansäure keine eigenthümliche, wohl charac
risirte Körper bezeichnen."

Das Bilin, welches nach der Ausfällung d
Galle mit basischem essigsauren Bleioxyd in d
Lösung zurückbleibt, ist nach Liebig nichts a
deres, als gallensaures Bleioxyd, aufgelöst in d
Ueberschuss von zugesetztem essigsauren Bl
oxyd u. s. w.

Ich gestehe, dass ich nicht vermuthet hät
Liebig werde so gar keinen Zweifel haben, ob nic
meine Untersuchung über die Zusammensetzu
der Ochsengalle einigermassen richtig sein könn
Durch Dr. Berlin, welcher im vergangen
Sommer das Laboratorium zu Giessen besucht
habe ich mit Liebig's Wissen eine Probe v
der daselbst bereiteten Gallensäure erhalten.

Aether zog daraus eine Spur von Cholester
und von Fellinsäure aus, welche leicht durch ko



lensaures Natron zu scheiden sind. Die Säure wurde dann in Wasser aufgelöst und aus dieser Lösung mit Schwefelsäure wieder niedergeschlagen, wobei sie sich in Gestalt eines dicken, schwach gelblichen Syrups ansammelte, aber in der sauren Lösung schwammen weisse Flocken, welche nicht zusammenbackten, und welche, durch ein Filtrum abgeschieden, sich als eine von den harzähnlichen, pulverförmigen Säuren auswiesen, aber ihre Quantität war zu einer eigentlichen Prüfung zu geringe; da inzwischen ihre Lösung in schwachem kohlensauren Natron rein bitter schmeckte, und durch darin aufgelöstes kohlensaures Natron nicht trübe wurde, so ist sie wahrscheinlich Cholsäure. Im Uebrigen enthielt diese Gallensäure Natron, welches mit Schwefelsäure verbunden in der sauren Flüssigkeit zurückblieb.

Die mit Schwefelsäure ausgefällte Gallensäure gab, als sie in Wasser aufgelöst und der Prüfung mit Bleioxyd unterworfen wurde, die pflasterähnliche Verbindung und aufgelöstes Bilin, welches nach der Verdunstung klar und farblos war, und welches in Wasser aufgelöst weder durch Schwefelsäure noch Salzsäure eher gefällt wurde, als bis nach einer langen Digestion die mit dem Bilin gewöhnliche Metamorphose stattgefunden hatte, worauf dann Ammoniak und Taurin in der Lösung enthalten waren. Aus der pflasterähnlichen Verbindung wurden nach der von mir angegebenen Methode Fellinsäure und Cholinsäure erhalten, welche durch Aether ausgezogen wurden mit Zurücklassung von Bilifellinsäure, wiederum theilbar auf ähnliche Weise.

Wider den Schluss, welchen Liebig aus

Kemp's Versuchen zieht, dass die Gallensäure mit Demarçay's Choleinsäure identisch sei, hat sich Kemp *) verwahrt und erklärt, dass es ein Irrthum sei, welchen Liebig auf seine Rechnung gemacht hätte, und für welchen er den Letzteren "to a severe account" zu stellen beabsichtige, wenn er in Zukunft seine ausführlichere Untersuchung über die Galle mittheilen werde.

Für die, welche der Literatur über diesen Gegenstand gefolgt sind, liegt es offen vor Augen, dass Liebig mit dieser Abhandlung die Absicht gehabt hat, einen Einwurf (Jahresb. 1844, S. 582) zu vereiteln, welcher gegen seine theoretischen Berechnungen der in dem lebenden thierischen Körper vor sich gehenden Metamorphosen gemacht worden ist. Er ging nämlich bei diesen Berechnungen von Demarçay's Choleinsäure aus, welche selbst ein Metamorphosen-Product ist.

Späterhin haben Theyer und Schlosser**) Untersuchungen über die Galle mitgetheilt, die sie in Liebig's Laboratorium ausgeführt haben, und deren Resultat dasselbe ist, welches nach Liebig's Artikel oben angeführt wurde, und für dessen Richtigkeit ihre Abhandlung als ein fernerer Beweis dienen sollte. Sie schliessen ihre Abhandlung mit dem Zusatz, dass Thénard's Pikromel, Kemp's Gallensäure, L. Gmelin's Gallenzucker, Demarçay's Choleinsäure, und das was ich Bilifellinsäure und Bilin genannt habe, so fern das letztere alkalifrei verstanden werde, einerlei Körper seien.

---

*) Chemic. Gazette. 1843. Nr. 24. p. 651.

**) Ann. der Ch. und Pharm. XLVIII, 47.

Nachdem so diese jungen Chemiker den Auftrag ihres Lehrers erfüllt und als erste Lehrprobe auf der Bahn chemischer Untersuchungen darzulegen gesucht haben, dass ich ein und denselben Körper unter verschiedenen Namen als zwei verschiedene Körper beschrieben habe, stelle ich ihnen zur nochmaligen Prüfung anheim, ob es von mir zu viel verlangt wäre, wenn ich ihnen zumuthete, ihre Untersuchung noch ein wenig weiter auszudehnen, und zwar in folgenden Punkten, nämlich zu erforschen:

1. Ob eine so frische Galle, dass, nachdem ein wenig Essigsäure darin den Schleim niedergeschlagen hat, und dieser davon abfiltrirt worden ist, mit der gleichen Gewichtsmenge Wassers verdünnte Schwefelsäure daraus in der Kälte keine Gallensäure niederschlägt, selbst nach 12 bis 24 Stunden, in welchem Verhältnisse die Säure auch hinzugemischt worden sein mag, ob sich, sage ich, eine solche Galle mit basischem essigsauren Bleioxyd so ausfällen lässt, dass keine grosse Menge von Ténard's Pikromel oder L. Gmelin's Gallenzucker in der Flüssigkeit unausgefällt bleibt. Mir ist es klar, dass man in dem Laboratorium zu Giessen keine solche Galle zur Untersuchung angewandt hat; aber ist es Aufgabe zu entscheiden, was die Galle in dem lebenden Körper ist, so ist es die Natur der frischen Galle, welche Gegenstand der Untersuchung sein muss.

2. Dass sie, nachdem sie aus ihrer Auflösung in Wasser durch Schwefelsäure das, was sie Gallensäure nennen, ausgefällt und in der Kälte mehrere Male nach einander in so angemessen verdünnter Schwefelsäure geknetet haben, dass sich

dieselbe nicht darin auflöst (um dadurch in verdünnter Schwefelsäure lösliche Stoffe aus der Gallensäure zu entfernen, welche von ihr bei der Fällung eingeschlossen worden sein konnten), dieselbe noch als weiche und zur leichteren Einwirkung in dünne Stangen formirte Masse mit Aether übergiessen und beobachten, ob sie nicht durch den Aether allmälig, z. B. in 12 bis 24 Stunden, in zwei Theile geschieden wird, in einen, der sich aufgelöst hat, und in einen zweiten, der eine syrupdicke Lösung ist. Dass sie dann den Aether abdestilliren und den Rückstand nach den von mir gegebenen Vorschriften prüfen, und also nachsehen, ob nicht der Aether aus der Gallensäure Fellinsäure und Cholinsäure ausgezogen hat.

3. Dass sie das in Aether Unauflösliche in Wasser lösen, zur Sättigung der Schwefelsäure, welche darin noch zurückgeblieben sein kann, ein wenig kohlensaures Bleioxyd zusetzen, dann im Wasserbade mit geschlämmter Bleiglätte (nicht mit einem Bleioxyd, welches vor dem Reiben geschmolzen worden war) erhitzen, indem sie dieses in kleinen Portionen nach einander und unter Umrühren zusetzen, solange das zugesetzte noch zusammenbackt, und dass sie, wenn die zuletzt zugesetzte Portion nach $\frac{1}{2}$ Stunde nicht mehr zusammenbackt (zu welchem Zweck die Prüfung mit der von der Pflastermasse abgegossenen Flüssigkeit geschehen muss, weil sich das freie Bleioxyd leicht darin befestigt), filtriren, die Flüssigkeit verdunsten, den Rückstand in wasserfreiem Alkohol auflösen, die Lösung verdunsten, und nachsehen, ob der farblose, wasserklare Körper, welcher dann zurückbleibt, und welchen ich Bilin

genannt habe, gallensaures Natron ist, indem sie ihn z. B. in Wasser lösen, die Lösung mit Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wassers verdünnt worden ist, oder mit Salzsäure vermischen, und nachsehen, ob sich in der Kälte im Verlauf von 12 Stunden etwas Gallensäure niederschlägt, deren Kennzeichen in ihrer Unlöslichkeit in Säuren und in ihrer Löslichkeit in reinem Wasser besteht. Dass sie dann die saure Flüssigkeit einige Stunden lang bei + 60° bis + 80° digeriren, darauf dieselbe von der dabei abgesetzten Gallensäure abgiessen und auf Ammoniak und auf Taurin prüfen, welche unzertrennliche Gefährten bei der Bildung der Gallensäure aus Bilin sind.

Hier ist nicht die Frage, ob der Körper, welchen ich Bilin genannt habe, Alkali oder eine andere Base enthält; ich habe gezeigt, dass er damit vereinbar ist, aber auch, dass er davon frei erhalten werden kann; sondern es handelt sich darum, ob er derselbe Körper ist, welchen sie Gallensäure nennen. Kemp hat in diesem Fall nach meiner Ansicht genauere Beobachtungen gemacht, als sie, und er hat den Unterschied richtig eingesehen.

4. Dass sie nach einer der bekannten Methoden die Gallensäure aus der pflasterähnlichen Bleiverbindung abscheiden und versuchen, ob sie nicht bei einer neuen und ganz gleichen Behandlung wiederum dieselben Producte gibt. Und dass sie zuletzt die Resultate mittheilen, welche sie erhalten haben.

Es dürfte sich hierdurch der Nutzen des lateini-

weisen doch aus, dass die Getreidearten und das Viehfutter mehr Fett enthalten, als man im Allgemeinen vermuthet hat. Folgende Uebersicht weist den Fettgehalt in Procenten in den von ihnen untersuchten Substanzen in getrocknetem Zustande aus:

Mehl von Feldbohnen .	2,00
Mais	8,75
Reis	1,55
Hafer (lufttrocken) . .	3,30
Roggen	1,75
Waizen	2,60
Heu (Wiesenheu) . . .	2,00, 3,00 bis 4,00
Waizenstroh	2,40
Luzern	3,50
Haferstroh	5,10
Runkelrüben	0,34
(in frischem Zustande)	0,16
Kartoffeln	0,32
(in frischem Zustande)	0,08.

Ausserdem stellten sie einen Versuch mit einer Kuh an, welche 3 Monate vorher gekalbt hatte und 30 Tage lang auf eine bestimmte Fütterung gesetzt wurde. In den vier letzten Tagen davon wurde der Fettgehalt in der Milch und in dem Koth untersucht, wobei die Vergleichung des Fetts in diesen und in dem Futter auf folgende Weise ausfiel:

			Fett im Futter.		Fett in den Producten.
Runkelrüben	108	Kilogrammen	108 Gr.	in der Milch	915 Gr.
Heu . . .	30	—	1110 —	in dem Koth	498 —
Stroh . . .	18	—	396 —		
			1614 Gr.		1413 Gr.

Wobei ein Ueberschuss von 201 Gr. Fett bleibt, der als Fett in den Körper des Thiers abgesetzt oder auf andere Weise verwandt worden sein konnte.

Sie schliessen ihre sehr wichtige Abhandlung mit der Bemerkung, dass wenn sie auch keinen Gegenbeweis für die Möglichkeit einer Fettbildung aus Stärke, Gummi, Zucker u. s. w. enthalte, so weise sie doch aus, dass kein Grund zur Annahme derselben vorhanden sei, so lange es nicht dargelegt worden wäre, dass innerhalb eines thierischen Körpers wirklich mehr Fett gebildet werde, als in den angewandten Nahrungsstoffen enthalten ist.

Als Gegenstück zu diesen Versuchen hat Playfair*), ein Schüler von Liebig, durch einen analogen Versuch dargelegt, dass eine Kuh, welche in Verlauf von 4 Tagen mit dem Futter 1,682 Pfund Fett verzehrt hatte, 4,432 Pfund Butterfett gab, abgesehen von dem Fett, welches mit dem Koth weggegangen war; und sonderbar genug gab die Kuh an den Tagen, wo sie als Futter weniger Heu und mehr Kartoffeln bekam, und wo also ihr Futter die geringste Menge von Fett enthielt, das meiste Butterfett. Aber er berechnet den Fettgehalt in den Nahrungsmitteln niedriger, als die französischen Chemiker, z. B. im Heu = 1,56 Proc., im Bohnenmehl = 0,7 Proc., im Hafer = 2 Proc., und in den Kartoffeln = 0,3 Proc. Aber wenn man auch die Berechnung des Fettgehalts im Futter nach den französischen Chemikern zu Grunde legt, so hätte die Kuh doch nur

*) Phil. Mag. XXIII, 281.

den war. Der Milchzucker war umkrystallisirt worden. Er wurde in Wasser aufgelöst, die Lösung mit ein wenig kohlensaurem Natron vermischt, welches zur Lösung des Albumins beitrug, und Eieröl darin aufgeschlämmt. Sobald die Flüssigkeit sauer reagirte, wurde sie wieder mit kohlensaurem Natron schwach alkalisch gemacht, und als sich dieses zuletzt nicht mehr durch eine sich bildende Säure sättigte, so wurde von Neuem Milchzucker hinzugesetzt, und als sich am Ende aus überschüssigem Milchzucker keine Säure mehr bilden wollte, so wurde Eieröl zugesetzt, wodurch die Milchsäure-Bildung wieder begann. Dadurch, dass alles gewogen wurde, war es auf diese Weise möglich, die relativen Quantitäten von allen Materialien zu bestimmen, die zur Vollendung einer solchen Milchsäure-Gährung erforderlich sind. Die Resultate sind in der folgenden Uebersicht enthalten:

100 Th. Albumin erfordern 414 Th. Eieröl und 2088 Th. Milchzucker.
100 — Eieröl — 24,8 — Albumin u. 591,2 — Milchzucker.
100 — Milchzucker — 19,2 — Eieröl und 4,78 — Albumin.

Der Kohlenstoffgehalt in diesen Stoffen ist sehr nahe so, dass wenn das Albumin 1 Theil enthält, so enthält das Oel 6 Th. und der Milchzucker 15 Th.

Aus diesen Versuchen glaubt er folgende Resultate ziehen zu können:

In Betreff der Proteinverbindungen: Albumin, Casein, Fibrin und Globulin, so wohl in coagulirtem als auch in uncoagulirtem Zustande, vertreten sich einander und verwandeln einerlei Quantität Milchzucker in Milchsäure.

In Betreff des Fetts. Das Eieröl kann sub-

situirt werden durch ein anderes nicht verseifbares Fett, durch trocknende oder nicht trocknende Pflanzenöle, selbst durch das phosphorhaltige Gehirnfett, und durch den nicht verseifbaren Theil des Eieröls.

Albumin und Milchzucker ohne Fett bringen, wenn sie 2 bis 3 Monate lang in einer Temperatur von + 37° erhalten wurden, zuletzt eine Spur Milchsäure hervor, aber merkwürdig genug fault das Albumin nicht und der Zucker bleibt unverändert, die Flüssigkeit wird braun und zeigt keine Merkmahle von mikroscopischen Pflanzenbildungen.

Thierische Membranen konnten, wenn sie mit Aether von allem Fett befreit worden waren, nicht mehr als ihr dreifaches Gewicht Milchzucker in Milchsäure verwandeln, und dies erst nach einer sehr langen Zeit.

Andere stickstoffhaltige Körper, z. B. Pflanzenbasen, konnten das Protein nicht vertreten.

Der *Milchzucker* wird am besten durch Traubenzucker vertreten. Rohrzucker säuert langsamer, Stärke noch schwieriger, und Gummi gar nicht und seine Einmengung ist selbst der Verwandlung des Milchzuckers in Milchsäure hinderlich.

Aus der Stärke und dem Zucker bilden sich zuweilen, anstatt der Milchsäure zwei andere Säuren, welche mit Kalk lösliche Salze geben, wovon das der einen in Alkohol löslich und das der anderen darin unlöslich ist (Glucinsäure und Apoglucinsäure).

Die *Temperatur* ist am besten zwischen + 35° und + 40°. Darüber und darunter bilden sich

leicht andere Producte. Zutritt der Luft ist im Anfange der Säuerung erforderlich, nachher schädlich und leicht Essiggährung, Fäulniss, Bildung von Schimmel, Hefe, Infusorien u. s. w. veranlassend.

Ein kleiner Ueberschuss an Alkali befördert und ein grösserer verhindert diesen Process.

In Rücksicht auf die Verwandlung, welche die angewandten Stoffe erleiden, fand er, dass das aufgelöste Albumin, welches 5 Monate lang die Milchsäuregährung unterhalten hatte, dem grössten Theil nach noch unverändert geblieben war, und dass coagulirtes Albumin, so wie auch Fibrin in den Zustand von uncoagulirtem Albumin übergehen.

Hefe und Schimmel bilden sich nicht, wenn die Operation richtig geschieht.

Das Fett verwandelt sich dem grössten Theil nach in fette Säuren. Aus Elain bildet sich zuweilen Buttersäure. Wir haben S. 554 gesehen, dass die Bildung der Buttersäure andere Veranlassung haben kann. Das phosphorhaltige Fett verliert seinen Phosphor.

Eine Gasentwickelung gehört, abgesehen von der Austreibung der Kohlensäure aus dem zugesetzten kohlensauren Natron, dieser Verwandlung nicht an. Einmal wurde Kohlenwasserstoff erhalten, dann aber wurden Infusorien in der Lösung angetroffen.

Verwandlung von Talg in Stearin.

Beetz*) hat einen Talg untersucht, der in verlassenen Gruben gefunden worden war, und welcher aus einer zur Erleuchtung angewandten

*) Poggend. Ann. LIX, 111.

Talglampe in geschmolzenem Zustande ausgeflossen zu sein schien. Die eine Probe war ganz und gar in Stearin verwandelt, und sie besass dessen chemische Eigenschaften und Zusammensetzung. Die andere, aus einer anderen Grube bestand aus 18 Procent Stearin und 82 Proc. talgsaurer Kalkerde.

Da es nicht sehr wahrscheinlich ist, dass das Elain sich mit der Zeit von dem Stearin abscheiden kann, so wird es wahrscheinlich, dass sich das Elain durch den Einfluss von feuchter Luft allmälig in Stearin verwandelt, indem es die Bestandtheile von Wasser bindet und zugleich eine geringe Entwickelung von Kohlensäuregas stattfindet. Beetz führt verschiedene Thatsachen an, welche auszuweisen scheinen, dass Talg bei langer Aufbewahrung allmälig reicher an Stearin wird.

Harn. Verhältniss zwischen seinem specif. Gewicht und der Quantität seiner festen Bestandtheile.

Bekanntlich kann aus dem specif. Gewicht von Lösungen die Quantität von dem, was sie aufgelöst enthalten berechnet werden, wenn nämlich das Aufgelöste immer derselbe Körper ist. Man hat auch Versuche angestellt, um dies auf den Harn anzuwenden, aber die Anwendung ist hier unsicher, weil die Beschaffenheit der Körper, welche darin aufgelöst sind, variiren, im gesunden Zustande nach der verschiedenen Diät und in Krankheiten nach den ungleich beschaffenen Stoffen, welche darin durch den Harn weggeführt werden. F. Simon*) hat, um dies darzulegen, nicht weniger als 100 Prüfungen mit dem Harn

*) Simon's Beiträge zur physiol. und pathol. Chemie. I, 77 und 343.

im gesunden und im krankhaften Zustande ausgeführt, bei denen er das specif. Gewicht mit der Quantität des verdunsteten Rückstandes verglich. Es stellte sich dabei heraus, dass der Harn in dieser Beziehung in Krankheiten deutlich von dem Verhältniss in frischem Zustande abweicht, so dass, wenn z. B. ein Harn von 1,030 specif. Gewicht im gesunden Zustande 6,3 Proc. fester Bestandtheile enthält, er bei einem inflammatorischen Zustande 7,94 Proc. davon enthält. Wenn dagegen der Harn Zucker in überwiegendem Verhältnisse enthält, so geben, wie er fand, Henry's Tabellen einigermassen zuverlässig den festen Rückstand an.

Harnsäure. Ueber den Zustand, in welchem die Harnsäure im Harn enthalten ist, sind die Ansichten verschieden gewesen. Sie ist in Wasser nicht so auflöslich, dass ihr Zurückhalten in dem warmen Harne aus ihrer grösseren Löslichkeit in der wärmeren Flüssigkeit und Abscheiden beim Erkalten erklärt werden kann.

Lipowitz*) hat gefunden, dass eine Lösung von milchsaurem Alkali in Wasser bei der Temperatur des Bluts die Harnsäure auflöst und beim Erkalten wieder abscheidet. Wir haben im Jahresberichte 1843, S. 565, gesehen, dass dasselbe auch mit essigsaurem Natron der Fall ist.

Milchsäure. Morin**) behauptet gefunden zu haben, dass die freie Säure im Harn saure phosphorsaure Kalkerde und nicht Milchsäure sei, welche letztere er als einen zufälligen Bestandtheil des Harns und

*) Simon's Beiträge u. s. w. I, 97.

**) Journ. de Pharmac. et de Ch. III, 351.

nur wesentlich im diabetischen Harn betrachtet. Im Fall meine Versuche über den Gehalt an Milchsäure im Harn für verwerflich gehalten werden, verweise ich auf Lehmann's meisterhafte Untersuchung des Harns (im vorhergehenden Jahresberichte, S. 629.)

Harn mit Hefe.

Jacquemart*) hat etwas beschrieben, was er Harngährung nennt. Er hat die von Lehmann so gut beschriebenen Veränderungen beobachtet, welche gesunder Harn während der ersten Tage erleidet, indem sich darin Ammoniak bildet, bis die freie Säure damit übersättigt worden ist. Aber er hat ausserdem gefunden, dass der Harn, wenn man ihn mit 4 Proc. Hefe vermischt, den fünften Tag anfängt Kohlensäure zu entwickeln, welche bis zum 10fachen Volum der Flüssigkeit steigt, und am 7ten Tage bis fast zum 13fachen Volum. Diese Entwickelung von Kohlensäure muss nicht als eine spirituöse Gährung betrachtet werden, sie ist die Folge einer Zersetzung des Harnstoffs; auch hat Liebig vor ihm die Beobachtung gemacht, dass der Harnstoff durch Hefe zersetzt wird, wiewohl er ihn mit Zucker vermischt hatte, indem er diese Zersetzung auf den Grund seiner Theorie von dem Zersetzungszustande des Zuckers herleitete, der sich dem Harnstoff mittheile. Jacquemart fand, das der Harn, wenn er in einem Gefässe anfängt zu faulen, an diesem einen organischen Körper (Schleim und harnsaures Ammoniak) absetzt, der ein solches Gährungsmittel für frischen Harn wird, dass, wenn das Gefäss nach dem Ausleeren mit frisch gelassenem Harn wieder gefüllt

*) Ann. de Ch. et de Phys. VII, 149.

wird, dieser schon am folgenden Tage in voller Entwickelung von Kohlensäure begriffen ist.

Blauer Harn.

Fr. Simon*) hat einen blauen Harn untersucht, der in der Ruhe ein dunkelblaues Sediment absetzte und dadurch nur blassblau wurde. Dieses Sediment war Indigo. Es gab Indigschwefelsäure mit Schwefelsäure, und es wurde in einem Gemisch von kaustischem Kali, Traubenzucker und Alkohol reducirt und aufgelöst, worauf es sich wieder blau daraus absetzte, wenn die brandgelbe Lösung von der Luft berührt wurde.

Milch. Flüchtige Oele der Butter.

Redtenbacher**) hat gemeinschaftlich mit Lerch eine Untersuchung über die flüchtigen Säuren in der Butter angestellt. Um sie zu bereiten, verseiften sie in einer Destillirblase mindestens 5 Pfund Butter, zersetzten die Seife in der Blase mit einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, setzten den Helm auf und destillirten, während von Zeit zu Zeit mehr Wasser in die Blase gegossen wurde, gleichwie bei der Bereitung eines flüchtigen Oeles, so lange noch riechendes, saures Wasser überging. Sobald eine Flasche von dem Destillate angefüllt worden war, sättigten sie den Inhalt mit Barytwasser und verschlossen sie. Als dann mit dem übergehenden Wasser keine Säure mehr folgte, wurde die Destillation unterbrochen, und die Blase gereinigt um die Barytsalzlösung aufzunehmen, welche mehrere hundert Pfund betragen kann, und welch durch Destillation verdunstet wurde, um so vi

*) Simon's Beiträge, I, 118.

**) Privatim mitgetheilt.

wie möglich den Einfluss der Luft während der Verdunstung zu vermeiden. Als noch 5 bis 6 Liter übrig waren, wurde die Lösung siedend heiss filtrirt und erkalten gelassen, wobei ein Barytsalz daraus anschoss, welches in kaltem Wasser schwerlöslich ist. Durch weitere Verdunstung wurde noch mehr davon erhalten.

Das schwerlösliche Salz besteht aus zwei verschiedenen, welche durch ihre ungleiche Löslichkeit getrennt werden können. Aus ihrer gesättigten Auflösung in siedendem Wasser schiesst zuerst ein Salz als ein krystallinisches Pulver an, welches aus mikroscopischen Nadeln besteht und aus $\dot{B}a + C^{20}H^{38}O^{3}$ zusammengesetzt ist. Das Salz, welches sich nach diesem absetzt, bildet krystallinische Körner, welche Mohnsamen ähnlich aussehen. Es besteht aus $\dot{B}a + C^{16}H^{30}O^{3}$. Diese beiden Salze machen zusammen Chevreul's Caprinsäure aus, indem dieser vermuthlich seine Versuche nicht in einem hinreichend grossen Maasstabe anstellte, um sie scheiden zu können. Wird der Name Caprinsäure für die eine Säure beibehalten, so muss die andere einen anderen Namen bekommen, wofür er den Namen Caprylsäure vorschlägt.

Die leichtlöslichen Barytsalze, welche nach der Abscheidung der vorhergehenden in der Lösung zurückbleiben, sind buttersaure und capronsaure Baryterde.

Aber als Redtenbacher seine Versuche während des Sommers 1842 und des Winters 1842—1843 anstellte, wo in Böhmen Mangel an Rüben und Winterfutter war, und wo sich also

das Vieh in schlechter Fütterung befand und mager wurde, so erhielt er anstatt der beiden letzteren Säuren nur eine einzige Säure, deren Barytsalz sehr verschieden von dem der beiden andern war. Er nennt sie *Vaccinsäure.* Wir kommen darauf wieder zurück.

Buttersaure und capronsaure Baryterde werden leicht dadurch geschieden, dass die letztere auskrystallisirt, während die erstere noch in der Mutterlauge zurückbleibt. Die buttersaure Baryterde ist $= \dot{B}a + C^8 H^{14} O^3$, also so zusammengesetzt, wie auch Pelouze und Gélis gefunden haben. Die capronsaure Baryterde ist dagegen $= \dot{B}a + C^{12} H^{22} O^3$.

Bei der Analyse dieser Salze entsteht immer die Schwierigkeit, dass Kohlensäure bei der Verbrennung in der Baryterde zurückbleibt; aber es glückte diesen Uebelstand völlig zu vermeiden, wenn phosphorsaures Kupferoxyd hinzugesetzt wurde, dessen Phosphorsäure sich mit der Baryterde vereinigt und daraus die Kohlensäure austreibt.

Von den mehreren, mir freundschaftlichst mitgetheilten Analysen will ich hier nur folgende anführen:

Buttersaures Silberoxyd ist löslich in Wasser, krystallisirt in Dendriten und besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	24,72	8	24,630
Wasserstoff	3,57	14	3,580
Sauerstoff	12,26	3	12,296
Silberoxyd	59,35	1	59,494.

Capronsaurer Baryt besteht aus:



	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	39,26	12	39,268
Wasserstoff	5,95	22	5,980
Sauerstoff	13,32	3	13,070
Baryt . .	41,47	1	41,682.

Caprylsaures Silberoxyd besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	37,88	16	38,269
Wasserstoff	5,90	30	5,960
Sauerstoff	10,14	3	9,552.
Silberoxyd	46,08	1	46,219.

Caprinsaurer Baryt besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	49,85	20	50,140
Wasserstoff	7,91	38	7,913
Sauerstoff	10,53	3	10,012
Baryt . .	31,71	1	31,935.

Diese beiden letzten Säuren sind es, welche Chevreul's Caprinsäure ausmachen, und für welche derselbe die Formel $C^{18}H^{30}O^{3}$ gab.

Was die Vaccinsäure anbetrifft, so schiesst ihr Barytsalz in zollgrossen Drusen an, welche aus Prismen bestehen, die Krystallwasser enthalten, während dagegen buttersaure und capronsaure Baryterde wasserfrei und in anderen Formen anschiessen. Die Krystalle des vaccinsauren Salzes riechen in der Luft stark nach Buttersäure, und wird dasselbe in der Luft verdunstet, so bilden sich Buttersäure und Capronsäure. Redtenbacher war nicht zufrieden mit den Verbrennungsanalysen dieses Salzes, weil sie alle angestellt worden waren, ehe er auf den Zusatz von phosphorsaurem Kupferoxyd kam. Aber so wie sie ausfielen, entsprachen sie der Formel $2\dot{B}a + C^{20}H^{36}O^{5}$, mit

dem Atomgewicht = 4156, was in dem Barytsalze 46,06 Proc. Baryt voraussetzt. Die Versuche gaben nach einer Mittelzahl 4132 für das Atomgewicht, und 46,32 Proc. Baryt. In der Milch, welche das vaccinsaure Salz gab, fand sich keine Spur von Buttersäure. Aber wenn der vaccinsaure Baryt durch wiederholte Umkrystallisirungen gereinigt wurde, so verschwand die Vaccinsäure, die Lösungen nahmen den Geruch nach Buttersäure an, und es wurde buttersaure und capronsaure Baryterde erhalten. Und in der That ist die vaccinsaure Baryterde so zusammengesetzt, dass 1 Atom davon, wenn es 1 Atom Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, 1 Atom Buttersäure und 1 Atom capronsaure Baryterde bildet.

Redtenbacher will versuchen, diese Säure wieder zu erhalten, welche aus der Milch des Jahrs 1843 nicht hervorzubringen war.

Casein. Rochleder*) hat das Casein untersucht und schliesst aus seinen Versuchen, dass das Casein ein in Wasser unlöslicher Körper sei, während das, was wir bisher für lösliches Casein gehalten haben, eine Verbindung von Casein mit Alkali oder mit einer alkalischen Erde wäre, welche in Wasser löslich sei, mit einigen Basen selbst in schwachem Alkohol.

Er schlug das Casein aus der Milch durch Schwefelsäure nieder, entfernte daraus den grössten Theil der Säure durch Auswaschen und löste es dann in kohlensaurem Natron auf. Dann liess er das meiste Butterfett daraus sich absetzen, zog die klare Lösung mit einem Heber ab, fällte sie mit einer

*) Ann. d. Chem. u. Pharmac. XLV, 253.

Säure, Schwefelsäure oder Essigsäure, zog darin vielleicht zurückgebliebenes Fett mit Alkohol und Aether aus, und erhielt so ein in Wasser vollkommen unlösliches Casein, welches Lackmuspapier röthete, sich in kohlensaurem Kali auflöste, und im Uebrigen die Eigenschaften des Caseins besass. Seine Zusammensetzung war in Betreff des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts ganz gleich, ob Schwefelsäure oder Essigsäure zur Fällung angewandt worden war, und das mit Schwefelsäure gefällte und ausgewaschene Casein gab, wenn es in siedendem kohlensaurem Natron aufgelöst und durch Salzsäure wieder niedergeschlagen worden war, keinen Niederschlag, wenn die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorbarium vermischt wurde. Aus diesen Versuchen zieht er den Schluss, dass die Fällung des Caseins durch eine Säure darin bestehe, dass die Säure die Basis wegnehme, wodurch es löslich gewesen sei.

Diese Versuche sehen überzeugend aus; aber da wir wissen, wie leicht die Proteinverbindungen durch eine Behandlung mit Alkali und Säuren in einander übergehen, oder in Protein verwandelt werden, so lassen diese Versuche verschiedene Zweifel übrig, welche hinweggeräumt werden müssen. Der Körper, welchen Rochleder zuletzt erhielt, der sich nicht in Wasser löste, und welcher Lackmuspapier röthete, scheint ganz derselbe Körper zu sein, welchen Hruschauer auf ähnliche Weise aus Albumin, S. 657, erhalten hat. Es kann dann gefragt werden: ist dies vollkommen derselbe Körper, welcher in der Milch aufgelöst enthalten ist, oder ist er bloss eine Form, zu welcher alle Proteinverbindungen

reducirt werden, wenn man sie abwechselnd mit Säuren und Alkali behandelt. Es ist bekannt, dass die Milch bei Stallfütterung Lackmuspapier röthet und dass sie dennoch gekocht werden kann, ohne dass sie gerinnt. Ist Casein so sauer, dass es lösliche Salze gibt, welche Lackmuspapier röthen? Ist es eine Folge von der Milchsäurebildung durch den Einfluss von Lab, welche in der kurzen Zeit vor sich geht, und welche zum Gerinnen erforderlich ist? Dieses alles sind Fragen, welche beantwortet werden müssen, ehe man das angegebene Resultat als entschieden annehmen kann.

Feuerbeständige Bestandtheile der Milch.

Haidlen *) hat einige Milch-Analysen gemacht und darzulegen gesucht, dass frische und neutrale Milch keine Milchsäure enthält, die sich aber deutlich darin zeigt, wenn die Milch Lackmuspapier röthet. Ich übergehe seine analytischen Resultate in Bezug auf Butter, Käse, Milchzucker u. s. w., indem sie um dieselben Zahlen schwanken, welche die früher bekannt gemachten Analysen gegeben haben, und will hier nur die Resultate der Analyse von der Asche aus der Milch von zwei Kühen mittheilen, berechnet auf 100 Theile Milch:

Natron	0,042	0,045
Chlornatrium	0,024	0,034
Chlorkalium	0,144	0,183
Phosphorsaure Kalkerde	0,231	0,344
— Talkerde	0,042	0,064
— Eisenoxyd	0,007	0,007
	0,490	0,677

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLV, 263.

Eigenthümliche Thierstoffe. Fischbein.

Van Kerckhoff*) hat unter Mulder's Leitung das Fischbein (Balaine) untersucht. Es enthält auswendig dasselbe Fett und dieselben Salze, welche im Haar enthalten sind, und sehr wenig, was in siedendem Wasser daraus aufgelöst werden kann. Nach einem 24stündigen Kochen hatte Wasser 1,88 Procent daraus ausgezogen. Es enthält keinen Phosphor, aber dagegen bis zu 3,66 Proc. Schwefel. Es ist löslich in Essigsäure, und kohlensaures Ammoniak schlägt aus der Lösung Bioxyprotein nieder, oder denselben Körper, welchen das Haar nach der Behandlung mit Kali gibt (Jahresb. 1844, S. 617). Da das Fischbein nach der Analyse aus $C^{106}H^{164}N^{28}O^{34}S^{5}$ zusammengesetzt ist, so zeigt es sich, dass es aus Protein, leimgebendem Gewebe und Schwefel besteht nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{lcl} \text{2 Atome Protein} & = & 80C + 124H + 20N + 24O \\ \text{2 Atome Leim} & = & 26C + 40H + 8N + 10O \\ \text{3 At. Schwefel} & = & \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + 3S \\ \hline \text{zusammen} & = & 106C + 164H + 28N + 34O + 3S. \end{array}$$

Durch Auflösen in Kali gibt das Fischbein kein Protein; leitet man aber Chlor in die Lösung, so erhält man dieselbe Verbindung, wie vom Haar, $= C^{40}H^{62}N^{8}O^{17} + \ddot{\mathrm{C}}\mathrm{l}$. Wird das Fischbein in dünne Späne gespalten und dann mit Chlor behandelt, so erhält man chlorigsaures Bioxyprotein $= 2C^{40}H^{62}N^{10}O^{14} + 3\ddot{\mathrm{C}}\mathrm{l}$.

Vitellin (Jahresb. 1844, S. 590) ist ein Sulfuretum von Bioxyprotein.

Magen von einem Birkhahn.

Reinsch**) hat den Magen von einem Birk-

---

*) Privat-Mittheilung von G. Mulder.

**) Jahrb. der pract. Pharm. VII, 70.

hahn, Gallus tetrao, einer chemischen Untersuchung unterworfen, für die ich auf die Abhandlung verweise.

Phocensäure. Dumas *) gibt an gefunden zu haben, dass die Phocensäure nichts anders als Valeriansäure sei. Wohl hat Chevreul für die wasserhaltige Phocensäure die Formel $C^{10}H^{20}O^{4}$ gefunden, welches die Zusammensetzung der wasserhaltigen Valeriansäure ist. Die Einzelheiten der Analyse sind noch nicht mitgetheilt worden. Dumas hat auch nicht gesagt, ob er die Phocensäure so erhalten hätte, dass sie einen der Valeriansäure ganz gleichen Geruch hatte. Der Geruch von beiden Säuren ist bekanntlich sehr stark; auch nicht, ob die Valeriansäure dieselbe Neigung besitzt, in der Luft zersetzt zu werden und den Geruch nach eingeschmirtem Leder anzunehmen, wodurch sich die Phocensäure so sehr auszeichnet. Der eigentliche Zweck dieser Mittheilung war jedoch nicht, für den Augenblick die Wissenschaft mit einer zuverlässigen Angabe zu bereichern, sondern sie hatte nur die Absicht zu zeigen, dass Pelouze nicht der erste gewesen sei, welcher durch Gährung eine flüchtige fette Säure hervorgebracht hat. Dumas hatte nämlich vorher die Valeriansäure aus Kartoffelfuselöl hervorgebracht; aber da die Valeriansäure nicht zu den fetten Säuren gerechnet wird, so würde diese Angabe keine Richtigkeit gehabt haben, wenn nicht Valeriansäure Phocensäure gewesen wäre.

---

*) Compt. Rend. XVI, 1337.

J. Simon *) hat den Koth der Klapperschlange analysirt. Er war dem von andern Schlangen ähnlich, röthete im frischen Zustande nicht Lackmuspapier, und bildete einen gelben Brei von unangenehmem Geruch. Beim Trocknen verschwand der Geruch, die Masse wurde grün und liess sich dann leicht zu Pulver reiben. Unter einem Mikroscope zeigte er sich aus kleinen Kugeln zusammengesetzt. Er bestand aus:

Koth der Klapperschlange.

Freier Harnsäure, wenig Fett und extractiven Stoffen	56,4
Harnsaurem Ammoniak	31,1
Harnsaurem Natron mit wenig Kochsalz	9,8
Harnsaurer Kalkerde	1,4
Phosphorsaurer Kalkerde	1,3.

Die gelbe, in Grün übergehende Farbe rührte offenbar von Cholepyrrhin her. Die Abwesenheit von Harnstoff und der grosse Gehalt an freier Harnsäure unterscheidet ihn von dem Koth von Boa und Python.

Lassaigne **) hat die Bedeckung der Insecten oder das sogenannte Chitin untersucht. Seine Versuche weisen aus, dass die Flügeldecken der Käfer und die äussere Bedeckung der sämmtlichen Insecten einerlei Körper ist, und dass dessen characteristische Eigenschaft darin besteht, dass er durch kaustisches Kali, selbst im Sieden, weder angegriffen noch aufgelöst wird, so dass man durch Behandlung eines Insects mit siedendem kaustischem Kali alles andere daraus auflösen kann, nur nicht das Chitin, welches das Skelett ausmacht; und bleibt dieses gefärbt zurück, so kann es durch

Chitin.

---

*) Simon's Beiträge, I, 362.

**) Journ. de Ch. med. IX, 379.

Eintauchen in eine Lösung von unterchlorigsaurem Kali in wenig Stunden gebleicht werden, indem es dadurch farblos und durchsichtig wird, so dass das innere Gerüste des ganzen Insects, so weit es aus Chitin besteht, sichtbar wird. Diese Eigenschaft, dass es von kaustischem Kali nicht angegriffen wird, unterscheidet das Chitin von der Epidermis, von den Nägeln, dem Horn u. s. w. der höheren Thierklassen. Lassaigne fand, dass es Stickstoff enthält, und schlägt vor, den von Odier gut gewählten und kurzen Namen Chitin, von *χιτων*, Gewand, gegen *Entomaderme*, welcher lang und weniger wohlklingend ist, zu vertauschen.

Payen *) hat diese Untersuchung fortgesetzt und gezeigt, dass das Chitin mit Leichtigkeit von Säuren aufgelöst wird. Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen es in wenig Augenblicken auf, und wird die Lösung mit Wasser verdünnt und die Säure darin durch Alkali neutralisirt, so wird das Aufgelöste durch Gerbsäure gefällt.

Das Chitin wird, wenn man es einige Augenblicke mit einer concentrirten Lösung von unterchlorigsaurer Kalkerde kocht, zerstört und seines Zusammenhangs beraubt. Er fand in den Krebsschalen 7,6 und in dem Skelett des Seidenwurms 9,39 Proc. Stickstoff.

Man sieht, dass das Chitin ein Thierstoff von eigenthümlicher Art ist und ein ausführliches Studium verdient.

Payen hat das Lignin, d. h. das Verhalten

*) L'Institut, No. 502, p. 261.

des Zellgewebes mit dem des Chitins verglichen und ihre gänzliche chemische Verschiedenheit nachgewiesen.

Zu entdecken, ob in einem Gewebe Seide und Wolle gemengt sind.

Lassaigne *) hat die Eigenschaft einer Lösung von Bleioxyd in kaustischem Kali oder Natron, schwefelhaltige Thierstoffe, als Albumin, Fibrin, Epidermis, Haar, Horn und Federn, in Folge der Bildung von Schwefelblei, zu schwärzen, angewandt um zu entdecken, ob in einem Gewebe Seide und Wolle gemengt enthalten sind. Man behandelt dasselbe mit einer solchen Bleilösung, wodurch die Wolle geschwärzt wird, aber nicht die Seide. Ist das Gewebe gefärbt, so muss die Farbe vorher auf geeignete Weise weggeschafft worden sein.

Wachsbildung bei Bienen.

In Bezug auf die Möglichkeit einer Fettbildung in Thieren, hat Dumas sich mit Milne Edwards **) zu Versuchen vereinigt, um zu erfahren, ob Bienen auch dann Wachs bilden, wenn sie mit Zucker und Honig gefüttert werden. Dieses findet in der That statt, und Dumas hat sich dadurch für überzeugt erklärt, dass das Fett in Thieren auch aus einem nicht fetthaltigen Nahrungsstoff hervorgebracht werden kann.

Ameiseneier.

John ***) hat eine recht interessante Untersuchung über die sogenannten Ameiseneier angestellt. Er zerstiess und presste sie aus, wodurch er eine Milch erhielt, von einer Farbe als wenn sie mit Chocolade gemischt worden wäre, von einem milchähnlichen Geschmack und welche

*) Journ. de Ch. med. IX, 562.
**) Revue Scientif. et industr. XIV, 412.
***) Archiv der Pharmac. XXXIII, 46.

schwach Lackmuspapier röthete. Beim Erwärmen gelatinirte sie wie saure Milch, und verbreitete dabei einen starken, unangenehmen, thierischen Geruch. Wurde sie dann zerrührt und stärker erhitzt, so bildete sich ein neues und stärkeres Coagulum von Albumin. Beim Filtriren ging die Flüssigkeit trübe durchs Filtrum, und sie wurde nicht eher klar, als bis sie mit einem gleichen Volum Alkohol vermischt worden war, wodurch sie ein mit Fett gemengtes Albumin niederschlug, welches mit Wasser von Neuem eine Emulsion gab, die im Sieden coagulirte, weil sie nun concentrirter war, aber ohne dass die Molke dennoch klar durch Papier ging. Das Coagulum theilte sich durch Aether in Fett und in Albumin.

Das erste Coagulum, welches auf dem Filtrum blieb, war weichem Käse ähnlich und fing bald an faulig zu riechen.

In der Molke wurden Ameisensäure und Aepfelsäure gesucht, aber die darin vorhandene Säure wurde als Milchsäure und Phosphorsäure erkannt, ohne eine entdeckbare Spur von Ameisensäure.

Das Endresultat der Untersuchung von getrockneten Ameiseneiern war:

Gelbes Fett von eignem Geruch und schwer verseifbar	12,50
Albumin (Proteinverbindung)	11,00
Alkoholextract mit milchsauren Salzen, u. s. w. . .	16,25
Wasserextract mit Salzen	6,20
Chitin mit unlöslichen Salzen (4,84 Proc.). . . .	54,05.

Die Asche enthielt kohlensaures Natron, ein wenig Kochsalz und Chlorkalium, kohlensaure und phosphorsaure Kalkerde, Eisenoxyd und Kieselerde.



Matteucci*) hat das Leuchtende bei den Leucht- würmern untersucht. Es ist ein eigenthümliches Organ, welches unter den beiden letzten Abdominalringen sitzt, hat eine gelbe Farbe und zeigt unter dem Mikroscope eine richtig organisirte Textur, versehen mit feinen Gefässen und meistens gelbe kugelförmige Körper enthaltend, zwischen denen sich auch andere rothe zeigen. Es kann abgenommen werden, ohne dass es sein Vermögen im Dunkeln zu leuchten verliert, welches noch lange nachher fortdauert. Aber es kann auch an dem Insect aufhören zu leuchten, während dasselbe noch lebt.

Leuchtwürmer.

Das Licht wird von keiner entdeckbaren Wärme-Entwickelung begleitet. In Sauerstoffgas leuchtet es stärker, als in der Luft; es absorbirt Sauerstoffgas und entwickelt Kohlensäuregas, aber es fährt auch in reinem Kohlensäuregas und in reinem Wasserstoffgas 30 bis 40 Minuten lang fort zu leuchten, während ebenfalls Kohlensäure davon entwickelt wird. Sobald das Organ sein Leuchtvermögen verloren hat, so entwickelt es keine Kohlensäure und absorbirt kein Sauerstoffgas mehr (?). Das Licht wird innerhalb gewisser Grenzen durch Wärme vermehrt und hört über diese hinaus auf.

In Rücksicht auf die chemische Natur des leuchtenden Körpers hat er gefunden, dass er einen eigenthümlichen Geruch besitzt, ähnlich Fussschweiss, dass er durch verdünnte Säuren in den Coagulations-Zustand kommt, und dass er in Wasser, Alkohol, Aether und verdünntem Alkali unauflöslich ist. Durch Schwefelsäure und Salz-

*) Ann. de Ch. et de Phys. IX, 71.

säure wird er zersetzt, ohne durch die letztere blau zu werden. Bei der trocknen Destillation gibt er ammoniakhaltige Producte. Er enthält keine Spur von Phosphor oder von phosphorsauren Salzen.

Badeschwamm. Croockewit*) hat den Meerschwamm, Spongia officinalis, analysirt. Das rationelle Resultat aus seiner Analyse besteht darin, dass der Schwamm aus demselben eigenthümlichen organischen Stoffe, wie die Seide, besteht, aus Mulder's Fibroin, aber er enthält nicht, wie die Seide, ausser den Fibroin noch Leim und Albumin, sondern an deren Stelle ist das Fibroin mit Phosphor, Schwefel und mit Jod verbunden.

Was den Gang der Analyse anbetrifft, so muss ich auf die Abhandlung verweisen. Das Resultat der Analyse ist (wenn C = 76,438) folgendes:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	47,160	780	47,04
Wasserstoff	6,310	1240	6,10
Stickstoff .	16,150	240	16,76
Sauerstoff .	26,902	340	16,82
Jod . . .	1,080	2	1,24
Schwefel .	0,498	3	0,48
Phosphor .	1,900	10	1,56.

Das Fibroin besteht nach Mulder's Analyse aus $C^{59} H^{62} N^{12} O^{17}$. Hier sind also 20 Atome Fibroin mit 1 Aequivalent Jod, 3 Atomen Schwefel und 5 Aequivalenten Phosphor verbunden, in welcher Art ist nicht möglich zu entscheiden. Die Abweichung im Wasserstoffgehalte ist gross genug, sie wird geringer, wenn man das Atomge-

*) Scheikundige Onderzoeckingen, II, 1.

wicht des Kohlenstoffs zu 75,12 berechnet, aber dennoch nicht hinreichend. Vergleicht man aber Mulder's Formel für das Fibroin mit seinen Analysen, so ist es klar, das die Formel mit einem zu geringen Wasserstoffgehalte berechnet worden ist, welcher wahrscheinlich 64 anstatt 62 Atome ist. Dies hat jedoch keinen Einfluss auf das rationelle Resultat von der Zusammensetzung des Schwamms, weil der Fehler im Wasserstoffgehalt in Beider Analysen auf derselben Seite liegt.

Der Schwamm ist in schwachem kaustischen Kali mit rothbrauner Farbe auflöslich, aber er wird dadurch in mehrere Körper zersetzt, von denen Essigsäure bei der Sättigung des Alkali's einen niederschlägt, essigsaures Kupferoxyd aus der filtrirten Flüssigkeit einen zweiten, neutrales essigsaures Bleioxyd aus der filtrirten, durch Schwefelwasserstoff von Kupferoxyd befreiten und mit Alkali bis zur Sättigung der freien Säure vermischten Flüssigkeit einen dritten, und Ammoniak in der davon abfiltrirten Flüssigkeit einen vierten. Diese wurden nicht untersucht. Der Schwamm löst sich nicht in Ammoniak.

Schwefelsäure löst den Schwamm in der Kälte zu einem braunen Liquidum auf, welches in der Wärme schwarzbraun wird. Die Lösung wird nicht durch Wasser oder Alkali niedergeschlagen, aber wohl durch Galläpfel-Infusion. Er wird auch von Salpetersäure und Salzsäure, aber nicht von Essigsäure aufgelöst.

Wird seine Lösung in Kali genau mit Salzsäure, aber nicht bis zur Fällung, gesättigt und darauf Chlorgas lange Zeit eingeleitet, so wird die Flüssigkeit gebleicht, und man erhält einen

weissen, käseähnlichen Niederschlag, welcher nicht bei + 100° getrocknet werden kann, ohne dadurch zerstört zu werden; lässt man ihn aber zuerst bei + 30 bis + 40° liegen, so zieht er sich zusammen, wird gelb, presst Wasser aus, und er kann dann in dieser Temperatur getrocknet werden, so dass er nun + 100° verträgt. Es wurden mehrere Analysen davon versucht, aber alle gaben einen ungleichen Chlorgehalt, so dass dadurch kein Begriff über die richtige Natur dieser Verbindung erreicht werden konnte, und die Ungleichheit des Chlorgehalts war mit Ungleichheiten im Gehalt an Stickstoff und an Wasserstoff begleitet.

Auch Posselt*) hat den Meerschwamm analysirt und fast dieselben Betandtheile, wie Crockewit, gefunden, aber ein wenig Kohlenstoff mehr, welcher eine Folge von dem im Vorhergehenden bemerkten Umstande sein kann, dass Sauerstoffgas, neben Kohlensäure von der Kalilauge absorbirt worden ist. Er fand:

Kohlenstoff . .	48,75
Wasserstoff . .	6,35
Stickstoff . . .	16,40
Sauerstoff . .	28,50

und gibt die Formel $= C^{48}H^{75}N^{15}O^{22}$.

Wurde der Schwamm in kaustischem Baryt und Wasser aufgelöst, die Lösung mit Kohlensäure versetzt, um einen Ueberschuss an Baryt auszufällen, die Flüssigkeit filtrirt und mit Bleizuckerlösung vermischt, so entstand ein geringer Niederschlag von einem mit dem Oxyd verbundenen, in Alkohol unlöslichen, aber in Wasser löslichen, organischen Körper. Die filtrirte Lö-

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLV, 192.

sung wurde genau mit so viel Schwefelsäure versetzt, als zur Ausfällung von Baryt und Bleioxyd erforderlich war, dann filtrirt, bis zur Trockne verdunstet, und mit Alkohol behandelt, worin sich ein Theil auflöste und ein anderer ungelöst zurückblieb.

Der in Alkohol unlösliche Theil war extractähnlich und wurde nicht hart erhalten. Er wurde mit Bleioxyd digerirt, welches sich darin auflöste, und dadurch wurde nach dem Verdunsten eine Verbindung erhalten, welche getrocknet und durch Verbrennung analysirt werden konnte.

Der in Alkohol lösliche Theil war fällbar durch Gerbsäure und er gab mit Bleioxyd eine lösliche Verbindung.

Das Organische in diesen Bleioxydverbindungen bestand aus:

	In Alkohol lösliches.	Darin unlösliches.
Kohlenstoff	46,48	46,66
Wasserstoff	6,40	6,34
Stickstoff	10,81	5,81
Sauerstoff	32,31	41,19.
	$C^{48}H^{75}N^{12}O^{25}$	$C^{48}H^{77}N^{5}O^{52}$.

Krankheits-Producte. Harngries von ungewöhnlicher Beschaffenheit.

Semmola *) sammelte und untersuchte den Gries, welchen einer von seinen Patienten mit dem Harn ausleerte, der lange und mit neuralgischen Schmerzen daran gelitten hatte. Er fand diesen Gries unverbrennlich. Salzsäure löste Eisenoxyd und ein wenig Kalkerde bis zur Hälfte vom Gewicht des Grieses auf, und die andere Hälfte war Kieselsäure. Sollte hier keine Ver-

*) Rendiconta della R. Acad. delle Sc. di Napoli. No. 4. p. 276.

wechselung mit dem zur Untersuchung erhaltenen Stoff stattgefunden haben?

Harnsteine. Derselbe Chemiker*) hat eine allgemeine Uebersicht der Analysen von 100 Harnsteinen mitgetheilt. Er hat sie bestehend gefunden aus:

Erdigen phosphorsauren Salzen	45
Oxalsaurer Kalkerde	20
Kohlensaurer Kalkerde . . .	3
Harnsäure, allein	16
Harnsäure, gemengt	60.

Auch Simon**) hat eine grosse Menge Harnsteine von Thieren und Menschen analysirt, und Rabenhorst***) hat einen Stein von einem Menschen untersucht, welcher 67,43 Knochenerde, 21,62 kohlensaure Kalkerde, 7,21 harnsaures Ammoniumoxyd, 2,30 Cystin und 1,02 Eisenoxyd enthielt.

Zerstörung derselben in der Blase. Hoskins****) hat mit Erfolg die Zerstörung der Harnsteine in der Blase versucht. Er injicirt in die Blase eine Lösung von 1 Gran eines pflanzensauren Bleisalzes auf jede Unze Wasser, wozu ein geringer Ueberschuss von der Säure des Salzes oder beim Mangel derselben von Salpetersäure gesetzt werden muss, und lässt diese Lösung 10 bis 15 Minuten lang in der Blase zurückhalten, was ohne Unbequemlichkeit geschehen kann. Dann wechseln die Bestandtheile der Lösung und des Steins Base und Säure aus, das Ausgewechselte wird von dem Stein abgeschieden und geht als

*) Opere minori di G. Semmola. p. 169.
**) Simon's Beiträge I, 385.
***) Archiv d. Pharmac. XXXIII, 145.
****) Phil. Mag. XXIII, 48.

Gries ab. Dass dieses mit Steinen, die aus Knochenerde bestehen, stattfinden kann, sieht wahrscheinlich aus, aber ob es bei den aus Harnsäure bestehenden Steinen anwendbar ist, welche die grössere Anzahl ausmachen, erscheint zweifelhaft. Das Salz, welches er dazu für am besten hält, nennt er Nitro-saccharate of lead, aber man kann daraus nicht erkennen, ob er damit das chemische Nitrosaccharat von Leimzucker versteht.

Purulenter Schleim.

Caventou*) hat einen in der Lungensucht ausgehusteten Schleim analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Thierstoff . . .	13,7
Natron . . .	0,8
Kochsalz . . .	11,0
Wasser . . .	85,0.

Dieser Thierstoff besteht einem Theil nach aus Albumin, welches mit Wasser ausgezogen werden kann, aber der grösste Theil davon ist ein eigenthümlicher Körper, dessen Charakter darin besteht, dass er sich in der Wärme in Salzsäure auflöst und blau wird, entweder sogleich oder nach ein oder ein Paar Tagen.

Dagegen löst er sich nicht in kaustischem Kali, aber er schwillt darin auf zu einer gelatinösen Masse, welche nach der Abscheidung durch eine Säure die Eigenschaft behalten hat, sich in Salzsäure aufzulösen und damit eine blaue Lösung zu geben, ganz so, wie Fibrin und Albumin.

Bei der Vergleichung desselben mit dem Schleim von einem gewöhnlichen Husten zeigte es sich,

*) Ann. de Ch. et de Phys. VIII, 321.

dass dieser ebenfalls in kaustischem Kali aufquoll, aber er wurde in kurzer Zeit aufgelöst und dünnflüssig. Beim Auflösen in Salzsäure wurde er nicht blau; einmal bekam er einen Stich ins Rothe und wurde darauf braun. Dies findet gleich gut statt, ob er vorher mit Alkali behandelt worden ist oder nicht.

Der Schleim von einem Katarrh der Harnblase ist in Kali löslich zu einer dünnflüssigen Flüssigkeit. Salzsäure coagulirt ihn härter, aber sie löst ihn zuletzt auf. Die Lösung zieht sich etwas ins Rothe und wird bald nachher braun, aber nicht blau.

Auch Eiter wird durch Salzsäure allmälig blau und durch Kali gelatinös.

Nasse*) hat ebenfalls purulenten Schleim analysirt und ihn in 1000 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

		Getrocknet.
Schleimstoff mit wenig Albumin	23,754	53,405
Wasserextract	8,006	18,000
Alkoholextract	1,810	4,070
Fett	2,887	2,490
Kochsalz	5,825	13,095
Schwefelsaurem Natron	0,400	0,880
Kohlensaurem Natron	0,198	0,465
Phosphorsaurem Natron	0,080	0,180
Phosphorsaurem Kali mit einer Spur von Eisen	0,974	2,190
Kohlensaurem Kali	0,291	0,655
Kieselsäure und schwefelsaurem Kali	0,255	0,570
Wasser	955,520	
	1000,000	100,000.

*) Simon's Beiträge etc. I, 338.

Nach **Mulder** *) ist Pyin Trioxyprotein. Der von **Caventou** erwähnte Körper ist nicht Trioxyprotein, weil er löslich ist, aber in welchem Verhältnisse steht er zum Bioxyprotein? Pyin.

Mulder **) hat vor längerer Zeit gefunden, dass der Leim durch anhaltendes Kochen die Eigenschaft zu erstarren dadurch verliert, dass er sich chemisch mit Wasser vereinigt. 4 Atome Leim vereinigen sich mit 1 Atom Wasser. Wird der Leim mit Chlor vereinigt, so wird das Wasser gegen 1 Atom chlorige Säure ausgewechselt. Wird aber der Leim noch längere Zeit, z. B. 55 bis 100 Stunden lang, vor der Behandlung mit Chlor gekocht, so erhält man eine andere Verbindung mit chloriger Säure, welche besteht aus (C = 76,436): Leim.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	43,79	65	43,78
Wasserstoff	5,61	100	5,51
Stickstoff .	—	20	15,59
Sauerstoff .	—	25	22,03
Chloriger Säure	13,15	1	13,09

$= 5C^{13}H^{20}N^{4}O^{5} + 2\ddot{C}l$, oder aus 5 Atomen Leim und 2 Atomen chloriger Säure. Wir kennen nun 4 Verbindungen von Leim mit chloriger Säure, nämlich, wenn Gel Leim bedeutet:

$$Gel + \ddot{C}l$$
$$3Gel + 2\ddot{C}l$$
$$4Gel + \ddot{C}l$$
$$5Gel + 2\ddot{C}l.$$

*) Privatim mitgetheilt.

**) Ann. der Ch. und Pharm. XLVI, 205.

